

**Ni Ketut Sari**

# ANALISA INSTRUMENTASI

PENERBIT  
YAYASAN HUMANIORA

**ANALISA  
INSTRUMENTASI**

Oleh : Ni Ketut Sari

Edisi Pertama

Cetakan Pertama, 2010

Hak Cipta © 2010 pada penulis,

Hak Cipta dilindungi oleh Undang-undang. Dilarang memperbanyak atau memindahkan sebagian atau seluruh isi buku ini dalam bentuk apapun, secara elektronis maupun mekanis, termasuk memphoto copy, merekam atau dengan teknik perekaman lainnya tanpa izin tertulis dari penulis dan penerbit. Isi buku merupakan tanggung jawab penulis.

**Penerbit :**

Yayasan Humaniora

Jl. Melati gang Apel No. 6

Klaten 57412

E-mail : humaniorapenerbit@yahoo.co.id

Sari, Ni Ketut

ANALISA INSTRUMENTASI/ Ni Ketut Sari

- Edisi Pertama-Klaten; Yayasan Humaniora, 2010  
x + 150 hlm, 1 Jil. : 23 cm

ISBN : 978-979-3327-67-9

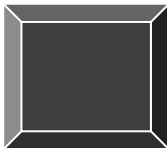
1. TEKNIK

I. Judul

**Sanksi Pelanggaran pasal 44 :  
Undang-Undang Nomor 7 Tahun 1987 tentang  
Perubahan Undang-Undang Nomor 6 Tahun 1982**

*Tentang Hak Cipta*

1. Barang siapa dengan sengaja dan tanpa hak mengumumkan atau memperbanyak suatu ciptaan atau memberi izin untuk itu, dipidana dengan pidana penjara paling lama 7 (tujuh) tahun dan/atau denda paling banyak Rp. 100.000.000,- (seratus juta rupiah).
2. Barang siapa dengan sengaja menyiarkan, memamerkan, mengedarkan atau menjual kepada umum suatu ciptaan atau barang hasil pelanggaran Hak Cipta sebagaimana dimaksud dalam ayat (1), dipidana dengan pidana penjara paling lama 5 (lima) tahun dan/atau denda paling banyak Rp. 50.000.000,- (lima puluh juta rupiah).



# KATA PENGANTAR

Puji dan syukur penulis panjatkan kehadiran Tuhan Yang Maha Esa atas limpahan rahmat dan hidayah-Nya sehingga penulis dapat menyelesaikan buku dengan judul “Analisa Instrumentasi” .

Bahan yang disajikan di dalam buku ini penulis susun sebagai upaya memperkenalkan Analisa Instrumentasi yang dapat dipergunakan sebagai acuan bagi para mahasiswa dan peneliti yang mempelajari bidang Analisa Instrumentasi.

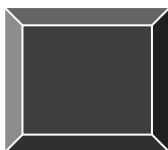
Dalam buku ini dibahas tentang Spektrofotometer Serapan Atom, Spektrofotometer Inframerah, Kromatografi Gas, Bomb Kalorimeter, Monosorb, Kromatografi Cair Kinerja Tinggi .

Selama penyusunan buku ini penulis menyadari masih jauh dari sempurna, oleh karenanya penulis mengharap adanya kritik dan saran demi penyempurnaan buku ini. Penulis mengucapkan banyak terima kasih kepada Universitas Pembangunan Nasional “Veteran” Jawa Timur yang dengan prakarsanya memacu minat penulis untuk menyusun buku ini.

Ucapan terima kasih penulis tujukan pula kepada semua pihak yang telah membantu mulai dari awal persiapan sampai terlaksananya penerbitan buku ini. Semoga apa yang tertuang dalam buku ini dapat menjadi pegangan bagi mahasiswa atau peneliti yang mempelajari bidang Analisa Instrumentasi.

Surabaya,                      Juni 2010

Penulis



# DAFTAR ISI

KATA PENGANTAR	vii
DAFTAR ISI	viii
<b>BAB 1    SPEKTROPHOTOMETER SERAPAN ATOM</b>	<b>1</b>
1.1.    Pendahuluan	2
1.2.    Proses Absorpsi Pada Serapan Atom	3
1.3.    Prinsip Kerja Serapan Atom	5
1.4.    Instrumentasi Serapan Atom	9
1.4.1.    Sumber Cahaya	10
1.4.2.    Monokromator	11
1.4.3.    Gas dan Alat Pembakar	11
1.4.4.    Kuvet	11
1.4.5.    Detektor	11
1.5.    Prosedur Kerja Serapan Atom	12
1.5.1.    Prosedur Awal	12
1.5.2.    Optimasi	12
1.5.3.    Kalibrasi	13
1.5.4.    Analisis	14
1.5.5.    Shut-Down	14
1.6.    Contoh Analisa	14
1.7.    Latihan Soal	16
<b>BAB 2    SPEKTROPHOTOMETER INFRAMERAH</b>	<b>19</b>
2.1.    Pendahuluan	20
2.2.    Radiasi Elektromagnet Inframerah	21
2.3.    Absorpsi Radiasi Inframerah	22
2.4.    Prinsip Kerja Inframerah	24
2.5.    Wajah Spektrum Inframerah	25

2.6.	Penafsiran Spektra Inframerah	26
2.7.	Contoh Analisa	29
2.8.	Latihan Soal	33
<b>BAB 3</b>	<b>KROMATOGRAFI GAS</b>	35
3.1.	Pendahuluan	36
3.2.	Instrumentasi Kromatografi Gas	37
3.2.1.	Gas Pembawa	38
3.2.2.	Gerbang Suntik	39
3.2.3.	Thermostat Oven	41
3.3.	Teori Dasar Kromatografi Gas	43
3.3.1.	Partisi Gas – Cair	43
3.3.2.	Efisiensi Kolom	44
3.3.3.	Jarak Setara Plat Teori	46
3.3.4.	Persamaan Van Deemter	48
3.3.5.	Resolusi Kromatogram	50
3.3.6.	Faktor Simetri	52
3.4.	Kolom Kromatografi Gas	54
3.4.1.	Kolom Terpacking	55
3.4.2	Kolom Kapiler	56
3.5.	Detektor Kromatografi Gas	56
3.6.	Prosedur Kerja Kromatografi Gas	57
3.7.	Contoh Analisa	59
3.8.	Latihan Soal	65
<b>BAB 4</b>	<b>BOMB KALORIMETER</b>	69
4.1.	Pendahuluan	70
4.2.	Kalorimeter Aliran Bomb Kalorimeter	71
4.3.	Kalorimeter Non-Aliran	73
4.4.	Prosedur Kerja Bomb Kalorimeter	75
4.5.	Contoh Analisa	76
4.6.	Latihan Soal	78
<b>BAB 5</b>	<b>MONOSORB</b>	81
5.1.	Pendahuluan	82
5.2.	Teori Dasar Monosorb	83
5.3.	Penentuan Luas Permukaan Monosorb	87

5.4.	Prosedur Monosorb	88
5.5.	Contoh Analisa	90
5.6.	Latihan Soal	96
<b>BAB 6</b>	<b>KROMATOGRAFI CAIR KINERJA TINGGI</b>	99
6.1.	Pendahuluan	100
6.2.	Teori Dasar HPLC	102
6.2.1.	Profil Kromatogram	102
6.2.2.	Waktu Tambat	104
6.2.3.	Faktor Kapasitas	106
6.2.4.	Jumlah Plat Teori	107
6.2.5.	Jarak Setara Pelat Teori (JSPT)	108
6.2.6.	Persamaan Van Deemter	110
6.2.7.	Resolusi	114
6.2.8.	Faktor Simetri	116
6.3.	Instrumentasi HPLC	117
6.3.1.	Gerbang Suntik	119
6.3.2.	Kolom HPLC	123
6.4.	Pelaksanaan Analisis Dengan HPLC	134
6.4.1.	Pemilihan Pelarut Pengembang HPLC	134
6.4.2.	Pemilihan Kolom	134
6.4.3.	Penggunaan Kolom	134
6.4.4.	Penyiapan Sampel	134
6.5.	Metode Analisis HPLC	136
6.5.1.	Analisis Kualitatif	136
6.5.2.	Analisis Kuantitatif	136
6.6.	Gangguan Pada HPLC Dan Cara Penanganannya	137
6.7.	Contoh Analisa	139
6.8.	Latihan Soal	143
	DAFTAR PUSTAKA	147
	TENTANG PENULIS	149



# **BAB** **1**

---

## **SPEKTROPHOTOMETER SERAPAN ATOM**

### **Pokok Bahasan :**

Alat spektrophotometer yang secara khusus mengukur konsentrasi bahan kimia berupa atom bukan senyawa disebut spektrophotometer nyala (*flame spectrofotometer*) yang memakai obyek nyala api pembakar. Berdasarkan metodenya (emisi atau absorpsi), dikenal dua jenis spektrophotometer nyala yaitu Spektrophotometer Emisi Nyala disingkat SEN (*Flame Emission Spektrophotometer*, FES) dan Spektrophotometer Serapan Atom disingkat SSA (*Atomic Absorbtion Spectroscopy*, AAS).

Dewasa ini penggunaan AAS semakin diminati, sebab selain bertujuan untuk analisa kualitatif juga dapat digunakan untuk kuantitatif secara akurat. Bahkan dengan kecanggihan alat sekarang yang dapat dilengkapi dengan sistem komputer dalam suatu penelitian kinetika reaksi dengan menggunakan reaktor, alat AAS dapat dihubungkan langsung dengan reaktor tersebut sehingga pengamatan konsentrasi logam dalam campuran dapat dideteksi setiap saat.

### **Tujuan Instruksional :**

1. Pembaca diharapkan memahami pengertian tentang Proses Absorpsi dalam Spektrophotometer Serapan Atom.
2. Pembaca diharapkan memahami pengertian tentang Prinsip Kerja Spektrophotometer Serapan Atom.
3. Pembaca diharapkan memahami pengertian tentang Instrumentasi Spektrophotometer Serapan Atom.
4. Pembaca diharapkan memahami contoh analisa Spektrophotometer Serapan Atom.

## **1.1 Pendahuluan**

Salah satu metode analisis kimia, baik untuk analisis kuantitatif maupun untuk analisis kualitatif adalah analisis dengan menggunakan alat instrumentasi photometer. Pada garis besarnya alat ini dapat dibedakan menjadi alat kalorimeter dan spektrophotometer. Untuk jenis alat kalorimeter, mengukur serapan sinar diskontinyu melalui sampel larutan bahan / senyawa kimia yang berwarna atau dibuat berwarna, sedangkan pada alat spektrophotometer mengukur serapan sinar yang kontinyu melalui sampel bahan kimia baik berupa senyawa maupun berupa atom. Tergantung jenis sinar yang dideteksi, dikenal spektrophotometer sinar tunggal yang dipakai untuk kawasan spektrum ultraviolet dan cahaya tampak (uv-visibel), juga dikenal spektrophotometer sinar ganda yang dapat mendeteksi sampai kawasan spektrum inframerah.

Alat spektrophotometer yang secara khusus mengukur konsentrasi bahan kimia berupa atom bukan senyawa disebut spektrophotometer nyala (*flame spectrofotometer*) yang memakai obyek nyala api pembakar. Berdasarkan metodenya (emisi atau absorpsi), dikenal dua jenis spektrophotometer nyala yaitu Spektrophotometer Emisi Nyala disingkat SEN (*Flame Emission Spektrophotometer*, FES) dan Spektrophotometer Serapan Atom disingkat SSA (*Atomic Absorbtion Spectroscopy*, AAS). Perkembangan FES dimulai sejak tahun 1990,

sedangkan AAS diperkenalkan sekitar tahun 1960. Kedua jenis spektrophotometer nyala ini beroperasi pada suhu nyala berkisar antara 1700 - 3200 °C.



Gambar 1.1 Alat Instrumentasi AAS Type Buck 210 VGP

## 1.2 Proses Absorpsi Pada Serapan Atom

Pada alat spektrophotometer secara umum, seberkas cahaya monokromatik dengan intensitas cahaya ( $I_0$ ) dilewatkan melalui kuvet dengan diameter ( $d$ ) dan berisi larutan sampel dengan konsentrasi ( $C$ ), maka setelah berkas tersebut menempuh jarak ( $x$ ), intensitas cahaya akan turun menjadi  $I$ , seperti Gambar 1.1.

Melalui lapisan tipis  $dx$  intensitas cahaya turun sebesar  $dI$ , dan akan berbanding lurus dengan  $I$  dan jumlah mol  $C \cdot dx$ , atau dapat dituliskan:

$$dI = -k \cdot C \cdot I \cdot dx \quad \dots\dots\dots (1.1)$$

dimana  $k$  adalah konstanta yang antara lain bergantung pada kemungkinan peralihan antara dua nivo energi potensial molekul dalam larutan. Integrasi persamaan diatas dengan batasan pada  $x=0$  ( $I=I_0$ ) sampai  $x=x$  ( $I=I$ ) sebagai berikut :

$$\int_{I_0}^I \frac{dI}{I} = -k.C \int_0^x dx \quad \dots\dots\dots (1.2)$$

Hasil integrasi persamaan di atas :

$$\ln(I / I_0) = -k.C.x \quad \dots\dots\dots (1.3)$$

atau

$$I = I_0.e^{-k.C.x} \quad \dots\dots\dots (1.4)$$

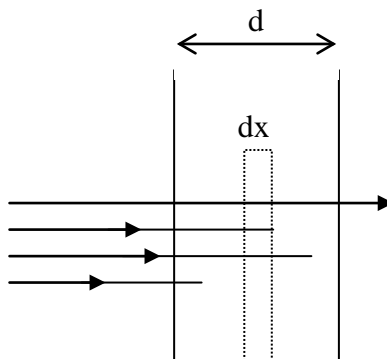
Atau lebih lazim ditulis :

$$I = I_0.10^{-e.C.x}$$

Di mana  $e$  disebut *koefisien eksitasi* dengan satuan  $lt/mol/cm$

Transmisi total setebal kuvet ( $d$ ) adalah :

$$T = I/I_0 = Id/I_0 = 10^{-e.C.d} \quad \dots\dots\dots (1.5)$$



Gambar 1.2 Absorpsi sinar oleh larutan sampel dalam kuvet

Persamaan (1.5) ini disebut hukum *Lambert-Beer*, atau biasa dinyatakan dalam persen transmisi :

$$\% T = T \cdot 100 = 10^{2 - e.C.d} \dots\dots\dots (1.6)$$

Jadi transmisi berkurang secara eksponensial dengan bertambahnya konsentrasi sampel. Oleh karena penjabaran yang melibatkan fungsi eksponensial sangat rumit, maka digunakan pengertian *Ekstingsi* (E) yang dapat dituliskan dalam transmisi (T):

$$E = - \log T \dots\dots\dots (1.7)$$

Sedangkan hubungan E dengan konsentrasi C :

$$E = e .C.d \dots\dots\dots (1.8)$$

Berdasarkan persamaan ini *ekstingsi* itu berbanding lurus dengan konsentrasi zat yang menyerap cahaya.

Untuk T = 1 (atau 100%) maka ekstingsi E = 0, sebaliknya

Untuk T = 0 maka ekstingsi E = tak terhingga.

### 1.3 Prinsip Kerja Serapan Atom

Sampel berupa molekul akan didisosiasikan (terurai) menjadi atom-atom di dalam nyala api pada alat spektrophotometer serapan atom, atom menyerap energi sehingga elektron-elektronnya mengalami eksitasi. Energi eksitasi ini berasal dari pancaran sinar sebuah sumber cahaya lampu, dimana energi yang terserap sama dengan selisih energi antara dua nivo energi. Peralihan antara dua nivo energi yang melibatkan posisi dasar biasanya mempunyai intensitas pancaran dan serapan yang lebih kuat daripada kemungkinan peralihan yang lain. Peralihan dari posisi dasar ke posisi eksitasi yang pertama disebut garis resonansi. Garis resonansi ini sangat penting artinya pada atomabsorpsi, sebab pada atom absorpsi ini tiap elemen dalam sampel akan menyerap sinar dengan jumlah jarak gelombang yang terbatas dalam kawasan spektrum yang sempit. Dari spektrum serapan ini akan dapat diperoleh data-data

mengenai zat sampel. Nyala api gas pembakar molekul / atom yang ada dalam sebuah proses spektrophotometer serapan atom seolah-olah berfungsi sebagai kuvet pada spektrophotometer Ultra Violet – Visibel (UV-Vis).

Dalam prakteknya, kita diharuskan membuat kurva standar antara ekstingsi (serapan) dengan konsentrasi larutan sampel. Dari grafik standar ini kemudian dilarutkan sampel yang telah diukur serapannya, kemudian dapat ditentukan konsentrasinya secara interpolasi atau ekstrapolasi. Namun untuk spektrophotometer serapan atom moderen yang diperlengkapi dengan sistem komputer kalibrasi, standarisasi dan perhitungan semuanya secara otomatis dilaporkan dalam bentuk print out oleh alat tersebut.

Prinsip pengukuran spektrophotometer serapan atom analog dengan prinsip pengukuran pada serapan *molekuler spektrofotometer*. Garis yang terpenting dalam spektrophotometer serapan atom adalah garis resonansi. Ukuran lebar alami garis resonansi ini terletak dalam kisaran 0,005 nm. Pada garis ini tidak akan muncul pelebaran garis akibat peralihan vibrasi dan rotasi, sebagaimana halnya pada *molekuler spektrofotometer*. Garis serapan yang sangat sempit ini merupakan penyebab langsung mengapa sumber cahaya normal yang kontinyu tidak dapat dipergunakan dalam absorpsi. Sebuah monokromator hanya dapat mengisolasi seberkas sinar sumber cahaya dari suatu kawasan gelombang yang lebarnya sama dengan himpunan spektrum monokromator itu sendiri. Bagi sebuah spektrofotometer, lebar itu terletak pada ordo 0,5 nm. Selain itu sumber cahaya yang kontinyu hanya memancarkan energi yang kecil jumlahnya bagi tiap-tiap kawasan spektrum yang kecil.

Dengan demikian hampir seluruh sinar dalam batas-batas himpunan gelombang monokromator akan jatuh pada detektor, seandainya terjadi serapan maksimal oleh atom-atom dalam nyala api, yang diserapkan hanya sebesar 1% dari seluruh sinar dalam himpunan spektrum itu (kawasan spektrum selebar 0,005 nm dari himpunan yang lebarnya 0,5 nm). Pada alat spektrophotometer serapan atom ini, sinar lampu diarahkan dengan sebuah lensa kepada nyala api dan kemudian

dilewatkan melalui sebuah monokromator. Mengingat bahwa lampu tersebut memancarkan beberapa garis karakteristik dari pada unsur, maka umumnya dipergunakan sebuah monokromator yang mengisolasi garis resonansi yang terpenting, yaitu garis yang timbul akibat perubahan dari posisi teeksitasi dari garis dasar.

Untuk melakukan pengamatan dengan menggunakan alat spektrophotometer serapan atom terhadap unsur-unsur yang dalam nyala api sudah dapat mengemisikan sinar, maka dalam alat spektrophotometer serapan atom tersebut sering diperlengkapi dengan sebuah alat interruptor sinar cahaya (*chopper*). Alat ini dipasangkan antara lampu dengan nyala api sehingga kepada nyala api tersebut akan jatuh sinar lampu yang terputus-putus secara periodik. Sinar cahaya yang berperiodik ini bertepatan dengan sinar emisi dari nyala api ke detektor. Apabila detektor dihubungkan dengan aplifator arus bolak-balik yang frekwensinya sama dengan frekwensi interruptor, maka yang diregistrasikan hanya sinar yang berasal lampu bukan cahaya yang berasal dari nyala api.

Unsur atau atom yang diselidiki dengan spektrophotometer serapan atom ialah terutama unsur-unsur yang garis resonansinya berada di bawah 500 nm. Untuk unsur-unsur natrium, kalium dan kalsium dapat diukur dengan alat spektrophotometer serapan atom tanpa saling mengganggu terhadap garis-garis spektrumnya. Sedangkan unsur-unsur dalam Tabel 1.1 berikut harus diselidiki secara sendiri bila menggunakan alat spektrophotometer serapan atom. Kegunaan spektrophotometer serapan atom lebih berfokus pada analisis kuantitatif atom-atom logam, hingga saat ini sudah ada sekitar 70 jenis atom yang dapat dianalisis, diantaranya tercantum dalam Tabel 1.1.

Tabel 1.1 Panjang gelombang serapan maksimum berbagai atom logam

Atom	Garis Resonansi (nm)
Ag	328,1
Ar	193.7
Au	142.8
B	249.7
Be	234.9
Ca	422.7
Co	240.7
Cr	357.9
Cu	324.7
Fe	248.3
Hg	253.7
Mg	285.2
Na	589.0
Ni	232.0
Pb	283.3
Pt	265.9
Sb	217.5
Se	296.0
Ti	364.6
Tl	276.8
U	351.4
Zn	215.8

(Ewing G. W., 1975)

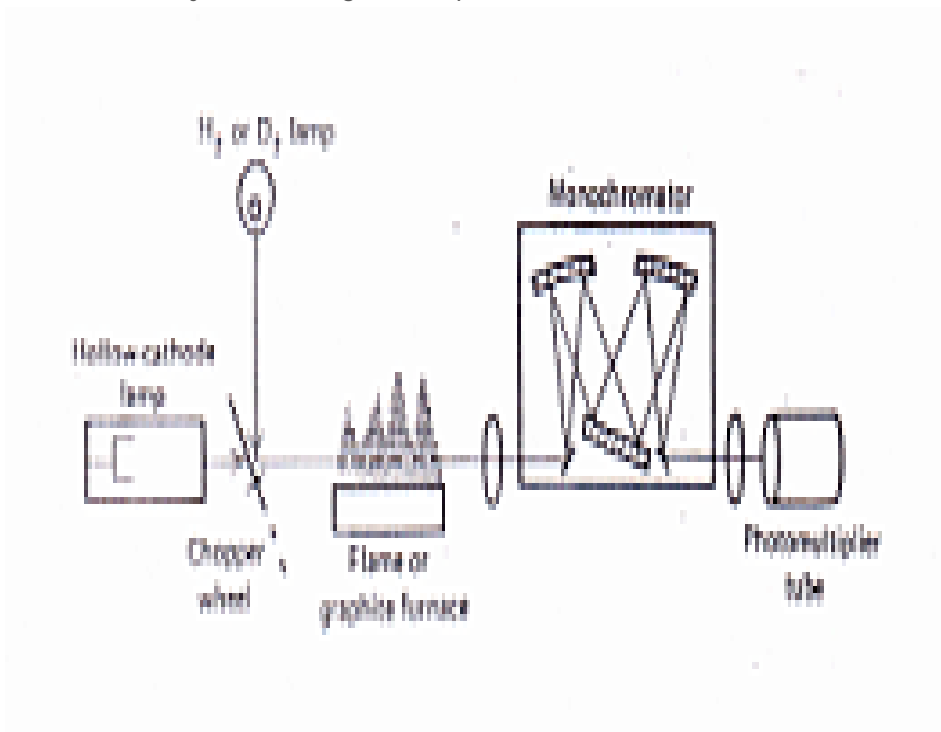
Konsentrasi larutan sampel sekecil mungkin, tidak lebih 5% dalam pelarut yang sesuai (biasanya dalam skala ppm bahkan ppb). Larutan sampel dikehendaki dalam kondisi asam, sehingga jika sampel logam harus dilebur dalam alkali maka kemudian harus diasamkan lagi.



Hindari pemakaian pelarut aromatik atau halogenida, pelarut organik yang lazim dipakai adalah keton, ester, dan etil asetat dengan tingkat kemurnian yang tinggi atau pro analitis (p.a).

## 1.4 Instrumentasi Serapan Atom

Pada sistem instrumentasi spektrophotometer serapan atom dikenal dua jenis sistem optik yaitu berkas tunggal dan berkas ganda, namun yang banyak digunakan dalam spektrophotometer serapan atom modern adalah jenis berkas ganda, seperti Gambar 1.3.



Gambar 1.3 Skema instrumentasi spektrophotometer serapan atom berkas ganda

Beberapa komponen utama pada instrumentasi spektrophotometer serapan atom adalah sebagai berikut :

#### **1.4.1 Sumber Cahaya**

Sumber cahaya berupa lampu yang dapat memancarkan energi yang cukup. Ada jenis lampu yang dapat memancarkan spektrum kontinyu sebaliknya ada lampu yang dapat memancarkan spektrum garis. Untuk spektrofotometer tipe spektrophotometer serapan atom dipergunakan jenis lampu katoda dengan spektrum garis. Dalam hal ini diperlukan sinar dengan lebar berkas yang sangat sempit dimana garis emisinya harus sesuai dengan garis resonansi unsur atau atom yang diselidiki. Lampu katoda terdiri atas sebuah katoda berongga berbentuk tabung dan berhadapan dengan anoda dari kawat *wolfram*, keduanya terbungkus dengan bahan gelas. Lampu ini diisi dengan gas mulia seperti argon, neon, helium atau krypton sampai tekanan maksimal 1 cmHg. Pada anoda dan katoda dipasang tegangan sebesar kira-kira 300 V dan melalui katoda dialirkan arus sebesar 10 mA. Karenanya katoda menjadi pijar dan mengakibatkan penguapan atom logam yang elektron-elektronnya mengalami eksitasi dalam rongga katoda. Lampu ini akan memancarkan emisi spektrum yang khas untuk logam bahan penyusun katoda.

Kelemahan lampu katoda berongga ini adalah bahwa pada alat spektrophotometer serapan atom harus dipergunakan lampu dengan katoda yang dibuat dari elemen atau unsur yang sejenis dengan unsur yang dianalisis. Untuk itu menjadi perhatian bahwa jumlah unsur yang akan diteliti bergantung pada jumlah lampu yang sesuai dan tersedia, setiap unsur masing-masing memiliki lampu sendiri. Sebetulnya ada jenis lampu yang baru yang dapat dipergunakan untuk beberapa jenis unsur. Tetapi pada prinsipnya katoda lampu ini dibuat dari campuran beberapa logam, ada jenis lampu yang terdiri dari gabungan logam tembaga dan magnesium, ada lampu gabungan tembaga dan krom. Bahkan telah ada lampu gabungan dari enam unsur logam, yaitu logam tembaga, magnesium, krom, besi, nikel dan kobal.

### 1.4.2 Monokromator

Monokromator merupakan suatu alat yang diletakkan diantara nyala dan detektor pada suatu rangkaian instrumentasi spektrophotometer serapan atom. Ada dua jenis monokromator yang dipakai yaitu monokromator celah dan kisi difraksi.

### 1.4.3 Gas dan Alat Pembakar

Gas dan alat pembakar pada spektrophotometer serapan atom dikenal dua jenis gas pembakar yang bersifat oksidasi dan bahan bakar. Gas pengoksidasi misalnya udara ( $O_2$ ) atau campuran  $O_2$  dan  $N_2O$ , sedangkan sebagai bahan bakar adalah gas alam, propane, butane, asetilen dan  $H_2$ . Gas pembakar dapat pula berupa campuran udara dengan propane, udara dengan asetilen (terbanyak dipakai) dan  $N_2O$  dengan asetilen. Alat pembakar untuk mendapatkan nyala api juga perlu diperhatikan. Ada kalanya dipakai teknik tanpa nyala yang dikembangkan pada spektrophotometer serapan atom modern. Baik teknik nyala api maupun teknik tanpa nyala api diharapkan memperoleh uap atom netral suatu unsur dalam sampel. Teknik dengan nyala api yang banyak terpakai, yang perlu dikembangkan adalah panjang atau lebar nyala api (sebab dianggap sebagai kuvet) sehingga dapat memenuhi hukum *Lambert-Beer* di atas.

### 1.4.4 Kuvet

Kuvet merupakan suatu tempat untuk nyala api dan atom-atom yang ada didalamnya, seolah-olah berfungsi sebagai kuvet.

### 1.4.5 Detektor

Detektor berfungsi sebagai alat penguat dari spektrum cahaya yang telah melewati sampel. Syarat yang harus dipenuhi oleh sebuah detektor adalah memiliki respon yang linear terhadap energi sinar dalam kawasan spektrum yang bersangkutan. Pada spektrophotometer serapan

atom detektor yang lazim dipakai adalah Detektor Tabung Pengadaan (*Photon Multiplier Tube Detector*, PMTD).

## **1.5 Prosedur Kerja Serapan Atom**

Pada prakteknya, ada dua tahap utama yang perlu dilakukan dalam analisis logam menggunakan spektrophotometer serapan atom. Tahap pertama adalah pembuatan kurva standar dengan menggunakan larutan standar logam yang telah tersedia sesuai dengan jenis logam yang akan dianalisis (minimal tiga titik). Kurva standar di sini merupakan hubungan antara serapan sebagai fungsi konsentrasi (biasanya skala ppm atau ppb), sesuai hukum *Lambert-Beer* maka kurva ini diharapkan linear. Tahap kedua adalah tahap analisis yang sesungguhnya, yaitu dengan mengukur langsung serapan sampel larutan logam. Nilai serapan ini kemudian diplotkan pada kurva standar secara ekstrapolasi atau interpolasi sehingga konsentrasi sampel yang diukur dapat ditentukan.

Berikut ini prosedur pengoperasian alat **AAS type BUCK 210 VGP**

### **1.5.1 Prosedur Awal**

1. Pasang lampu *hallow cathode lamp* pada soket lampu
1. Buka katup gas dan atur hingga tekanan 50 psi untuk air/N<sub>2</sub>O dan 14 psi untuk asetilen
2. Nyalakan scalar power yang berada di panel belakang alat
3. Hidupkan sistem ventilasi atau blower udara
4. Periksa *loop* dan pastikan telah berisi air
5. Siapkan sampel, kalibrasi standar dan *blank*

### **1.5.2 Optimasi**

1. Tekan tombol <lib> untuk memasukan pustaka, tekan tombol <sel> untuk memilih lampu (posisi lampu paling atas adalah yang aktif). Gunakan panah <up/down> untuk memilih element. Untuk flame gunakan file fg format Xx-D2-wl dan untuk furnace gunakan format

- Xx-furn-wl, untuk emission format Xx-emiss-wl. Tekan <2> untuk masuk dan kemudian <enter> lalu <esc>
2. Ulangi prosedur di atas untuk jenis lampu yang lain sesuai kebutuhan
  3. Arahkan ke element pertama yang diinginkan, untuk menetakannya maka gunakan tombol <sel> kemudian tekan <esc>. Ikuti prosedur pada layer untuk mengatur panjang gelombang dan lampu untuk energi yang maksimum menggunakan tampilan bargraph atau angka. Jika pada skala off tekan tombol <align>, untuk membuat skala bargraph. Pastikan lebar selah slit di set pada posisi yang benar. Energi yang khas berada pada 2-4
  4. Tekan tombol <a/z> ketika telah selesai untuk masuk ke *active analysis* dan *autozero*.
  5. Jika background dalam posisi off maka hidupkan dengan tombol <bkgnd> kecuali jika tidak diperlukan, lalu tekan tombol <a/z> untuk membersihkan setiap ada pesan error

### 1.5.3 Kalibrasi

2. Tekan tombol <cal> untuk memasuki layer kalibrasi
3. Kolom pertama kiri harus berlabel 151, 152, 153, 154. Kolom kedua harus berlabel auotzero, std1, std2, std3. Tekan tombol <sel> pindahkan kursor ke sebelah kanan untuk kolom <conc> dan masukkan nilai standar anda. Jika ingin tambah standar lagi lanjutkan menambah #'s pada kolom pertama (mis: 155, 156) lalu ketik di konsentrasi
4. Tekan tombol <cntls> dari menu kalibrasi dan anda dapat menentukan unit-unit yang dilaporkan pada nomor yang akan dijalankan dan derajat polynomial yang akan digunakan. Tekan tombol <esc> jika selesai.
5. Tekan tombol <start> dari layer kalibrasi dan ikuti petunjuk di layer.
6. Ketika selesai tekan tombol <cal> dan jika tidak ada pesan error tekan <yes> untuk perhitungan lalu <enter> untuk melihat grafik dan pastikan titiknya sesuai atau mendekati garis.

7. Tekan tombol <esc> sampai kembali ke layar <active analysis> dan siap dijalankan.

#### 1.5.4 Analisis

1. Tekan <enter> untuk membuka display, aspiritkan blank untuk memeriksa kalibrasi pada saat analisis, jika nilai kalibrasi menyimpang dari nol maka dapat direset dengan mengaspirasi blank dan menekan tombol <a/z> lalu standar tertinggi menekan <rsip>.
2. AAS 210 dapat membaca *continuously* dengan menekan <enter> untuk membuka display atau menggabungkan nilai display dengan tombol <read>. Jika <read key sampling> dalam kondisi ON, artinya AAS 210 akan menanyakan untuk suatu nomor yang akan dianalisis.
3. Jika tombol <start> ditekan software akan memulai pada table <smpls> dan melanjutkan sampai akhir.

#### 1.5.5 Shut-Down

1. Aspiritkan *blank* selama 1-2 menit untuk mencuci *nebulizer* dan blok *spray chamber*
2. Tutup asetilen lalu ketika flame dipadamkan tutup air
3. Matikan scalar Power alat jika telah selesai
4. Tutup regulator utama dari silinder gas atau buka tutup aliran jika menggunakan kompresor udara
5. Hentikan atau simpan tiap solusi, jangan tinggalkan solusi asam di depan AAS
6. Periksa tampungan air dalam botol dan kosongkan jika penuh
7. Lindungi AAS 210 VGP dari debu atau kontaminasi menggunakan *cover unit*

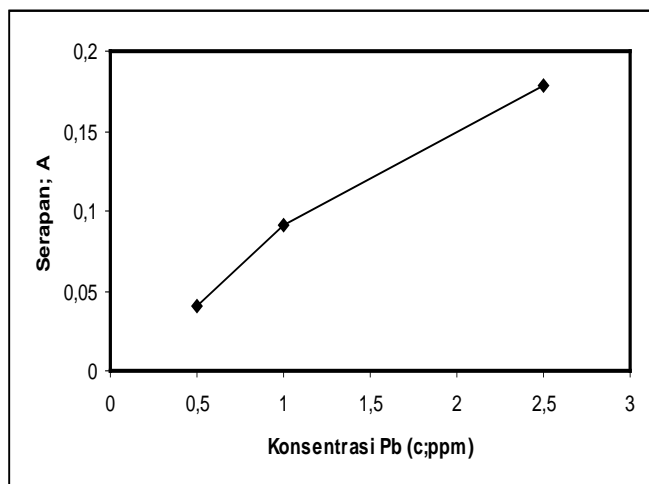
#### 1.6 Contoh Analisa

Diukur serapan larutan standar Pb dengan konsentrasi 0,5 ; 1 dan 2,5 ppm pada panjang gelombang optimumnya yaitu  $\lambda = 283,3 \text{ nm}$  diperoleh hasil pengukuran berupa serapan sebagai berikut:

Tabel 1.2. Data konsentrasi dan serapan

Konsentrasi (ppm)	Serapan
0,5	0,04
1	0,091
2,5	0,1789

Berdasarkan data hasil pengukuran larutan standar tersebut selanjutnya dibuat kurva standar sekaligus dengan persamaan linearnya, sebagai berikut:



Gambar 1.4 Kurva Standar Logam Pb

Jika misalnya pengukuran larutan contoh Pb memberikan serapan sebesar  $A=0,09$ , maka konsentrasi larutan contoh Pb tersebut dapat ditentukan dengan cara memplotkan nilai serapan tersebut pada grafik di atas atau dihitung menggunakan persamaan *regresi linear* di atas, yaitu:

$$A = 0,0669C + 0,014$$

$$\begin{aligned}
 \textcircled{R} \quad C &= (A - 0,014) / 0,0699 \\
 &= (0,09 - 0,014) / 0,0699 \\
 &= 1,0873 \text{ ppm}
 \end{aligned}$$

## 1.7 Latihan Soal

Berilah tanda silang pada huruf B jika pernyataan di bawah ini Benar dan huruf S jika pernyataan Salah

- 1). B - S Salah satu metode analisis kimia, baik untuk analisis kuantitatif maupun kualitatif adalah menggunakan alat instrumentasi photometer.
- 2). B - S Spektrophotometer Serapan Atom (SSA) dibedakan menjadi dua bagian yaitu alat kalorimeter dan spectrophotometer.
- 3). B - S Alat spektrophotometer serapan atom dapat mengukur konsentrasi bahan kimia berupa atom dan bukan senyawa dengan memakai obyek nyala api pembakar.
- 4). B - S Spektrophotometer nyala terdiri dari dua yaitu Spektrophotometer Emisi Nyala disingkat SEN (*Flame Emission Spektrophotometer*, FES) dan Spektrophotometer Serapan Atom disingkat SSA (*Atomic Absorption Spectroscopy*, AAS).
- 5). B - S Kedua jenis spektrophotometer nyala beroperasi pada suhu nyala berkisar antara 1700 - 3200 °C.
- 6). B - S Hukum *Lambert-Beer* biasa dinyatakan dalam persen transmisi, dimana persen transmisi berkurang secara eksponensial dengan bertambahnya konsentrasi sampel.
- 7). B - S Sampel berupa molekul akan didisosiasikan (terurai) menjadi atom-atom di dalam nyala api pada alat spektrophotometer serapan atom, atom menyerap energi sehingga elektron-elektronnya mengalami eksitasi.
- 8). B - S Nyala api gas pembakar molekul / atom yang ada dalam sebuah proses spektrophotometer serapan atom seolah-olah berfungsi sebagai kuvet pada spektrophotometer Ultra Violet – Visibel (UV-Vis).
- 9). B - S Unsur atau atom yang dianalisa dengan spektrophotometer serapan atom adalah unsur-unsur yang mempunyai garis resonansi di bawah 500 nm.



- 10). B - S Dalam spektrophotometer serapan atom menghindari pemakaian pelarut aromatik (halogenida) dan pelarut organik, yang lazim dipakai adalah keton, ester, dan etil asetat dengan tingkat kemurnian yang tinggi atau pro analitis (p.a).

Lingkarilah a, b, c, d pada jawaban yang saudara anggap paling benar.

- 1). Untuk spektrofotometer tipe spektrophotometer serapan atom dipergunakan jenis lampu: a. lampu katoda dengan spektrum garis, b. lampu anoda dengan spektrum garis, c. lampu katoda dengan spektrum gelombang, d. lampu anoda dengan spektrum gelombang.
- 2). Pada spektrophotometer serapan atom dikenal dua jenis gas pembakar yang bersifat oksidasi dan bahan bakar: a.  $H_2$  dan gas alam, b.  $N_2O$  dan propane, c. butane dan asetilen, d.  $O_2$  dan asetilen.
- 3). Syarat yang harus dipenuhi oleh sebuah detektor adalah memiliki respon terhadap energi sinar dalam kawasan spektrum yang bersangkutan, harus mempunyai bentuk garis: a. kwadrat, b. polinomial, c. linier, d. lurus.
- 4). Jika misalnya pengukuran larutan contoh Pb memberikan serapan sebesar  $A=0,09$ ; maka konsentrasi larutan contoh Pb tersebut dapat ditentukan dengan cara memplotkan nilai serapan tersebut menggunakan persamaan *regresi linear* dengan persamaan  $A=0,0669C + 0,014$ ; maka besar konsentrasi larutan contoh Pb adalah: a. 1,0873; b. 1,0738, c. 1,0378, d. 1,0387.
- 5). Ukuran lebar alami garis resonansi terletak dalam kisaran: a. 0,004 nm, b. 0,005 nm, c. 0,006 nm, d. 0,007 nm



## **BAB** **2**

---

# SPEKTROPHOTOMETER INFRAMERAH

### **Pokok Bahasan :**

Dalam bab ini dibahas tentang jenis spektroskopi inframerah yang secara meluas telah banyak digunakan dalam analisis struktur atau analisis gugus fungsi kimia, khususnya senyawa organik. Berbagai ragam tipe radiasi elektromagnetik seperti gelombang radio, ultraviolet, inframerah, visible dan lain-lain, masing-masing dicirikan oleh panjang gelombangnya (*wavelength*,  $\lambda$ ) atau frekuensi (*frequency*,  $\nu$ ).

Inti atom yang terikat oleh ikatan kovalen mengalami vibrasi (getaran) atau *osilasi*, laksana dua bola terikat oleh suatu pegas. Suatu molekul yang menyerap radiasi inframerah, energi yang diserapnya mengakibatkan kenaikan amplitude getaran atom-atom yang terikat dalam molekul tersebut. Jadi molekul ini dikatakan berada dalam keadaan vibrasi tereksitasi (*excited vibration state*). Panjang gelombang eksak dari absorpsi oleh suatu tipe ikatan tertentu bergantung pada jenis getaran dari ikatan tersebut.

Alat instrumentasi yang digunakan untuk mengukur serapan radiasi inframerah disebut spektrofotometer inframerah. Pada garis besarnya alat ini terdiri dari sumber cahaya, cermin difraksi, kuvet (sel) rangkap, pemenggal, kisi dan detector serta perekam.

### **Tujuan Instruksional :**

1. Pembaca diharapkan memahami pengertian tentang Radiasi Elektromagnetik.
2. Pembaca diharapkan memahami pengertian tentang Absorpsi Radiasi Inframerah.
3. Pembaca diharapkan memahami Prinsip Kerja Inframerah.
4. Pembaca diharapkan memahami Penafsiran Spektra Inframerah.
5. Pembaca diharapkan memahami Contoh Analisa Spektrofotometer Inframerah.

## **2.1 Pendahuluan**

Spektroskopi adalah studi mengenai antraksi antara energi cahaya dan materi. Warna-warna yang nampak dan fakta bahwa orang bisa melihat akibat absorpsi energi oleh senyawa kimia. Penangkapan energi matahari oleh tumbuhan dalam proses fotosintesis adalah bentuk interaksi antara senyawa organik dengan energi cahaya. Yang menjadi perhatian utama bagi ahli kimia adalah adanya fakta bahwa panjang gelombang dimana suatu senyawa kimia menyerap energi cahaya bergantung pada struktur senyawa tersebut. Dengan demikian fenomena spektroskopi dapat dimanfaatkan untuk menentukan struktur suatu senyawa dan untuk mempelajari karakteristik ikatan dalam molekul.

Dalam buku ini dibahas jenis spektroskopi inframerah yang secara meluas telah banyak digunakan dalam analisis struktur atau analisis gugus fungsi kimia, khususnya senyawa organik.



Gambar 2.1 Alat instrumentasi Spektrophotometer Inframerah

## 2.2 Radiasi Elektromagnetik

Radiasi elektromagnetik adalah energi yang dipancarkan menembus ruang dalam bentuk gelombang-gelombang. Berbagai ragam tipe radiasi elektromagnetik seperti gelombang radio, ultraviolet, inframerah, visible dan lain-lain, masing-masing dicirikan oleh panjang gelombangnya (*wavelength*,  $\lambda$ ) atau frekuensi (*frequency*,  $\nu$ ). Hubungan antara panjang gelombang dan frekuensi adalah berbanding terbalik, dengan persamaan sebagai berikut:

$$\nu = c / \lambda \quad \dots\dots\dots (2.1)$$

Dimana:  $\nu$  : frekuensi (Hz),  $\lambda$  : panjang gelombang (cm), dan  $c$  : kecepatan cahaya ( $=3.10^{10}$  cm/dt).

Dalam spektroskopi inframerah, frekuensi dinyatakan dalam istilah bilangan gelombang (*wavenumber*,  $\text{cm}^{-1}$ ), sedangkan panjang

gelombang dinyatakan dalam satuan  $\mu\text{m}$  ( $1 \mu\text{m} = 10^{-6} \text{ m} = 10^{-4} \text{ cm}$ ). Hubungan konversi antara bilangan gelombang dan panjang gelombang adalah:

$$\text{Bilangan gelombang (cm}^{-1}\text{)} = \frac{1}{\lambda(\text{cm})} = \frac{1}{\lambda(\mu\text{m})} \times 10^4 \quad \dots\dots\dots (2.2)$$

Radiasi elektromagnetik dipancarkan dalam bentuk paket-paket energi menyerupai partikel yang disebut foton dan kuantum. Energi suatu foton berbanding terbalik dengan panjang gelombangnya atau berbanding lurus dengan frekuensinya,

$$E = h \cdot c / \lambda$$

$$E = h \cdot \nu \quad \dots\dots\dots (2.3)$$

hanya menyerap energi radiasi elektromagnetik pada panjang gelombang tertentu (khas untuk molekul tersebut). Serapan cahaya Ultra Violet (radiasi dengan energi relative lebih tinggi) dapat mengakibatkan tereksitasinya sebuah elektron ke orbital dengan tingkat energi lebih tinggi. Tetapi untuk radiasi inframerah tidak cukup mengandung energi untuk terjadinya eksitasi electron, serapan inframerah hanya dapat menyebabkan getaran atom-atom yang terikat satu sama lain dalam sebuah molekul.

Intensitas radiasi berbanding lurus dengan jumlah foton, apapun bentuk energinya. Bila suatu contoh zat menyerap foton-foton radiasi, maka sudah barang tentu jumlah foton berhasil melintasi contoh tersebut akan lebih rendah daripada jumlah foton mula-mula, dengan kata lain terjadi penurunan intensitas sinar. Di dalam spektrofotometer serapan termasuk infra merah, penurunan intensitas inilah yang terekam untuk kemudian dianalisis.

## 2.3 Absorpsi Radiasi Inframerah

Inti atom yang terikat oleh ikatan kovalen mengalami vibrasi (getaran) atau *osilasi*, laksana dua bola terikat oleh suatu pegas. Suatu molekul yang menyerap radiasi inframerah, energi yang diserapnya mengakibatkan kenaikan amplitude getaran atom-atom yang terikat dalam molekul tersebut. Jadi molekul ini dikatakan berada dalam keadaan vibrasi tereksitasi (*excited vibration state*). Panjang gelombang eksak dari absorpsi oleh suatu tipe ikatan tertentu bergantung pada jenis getaran dari ikatan tersebut. Oleh karena itu untuk tipe ikatan yang berbeda (seperti C-H, C-C, O-H) menyerap radiasi inframerah pada panjang gelombang yang berbeda yang khas.

Suatu ikatan dalam sebuah molekul dapat menjalani lebih dari satu jenis osilasi, sehingga pun dapat menyerap energi pada lebih dari satu jenis panjang gelombang. Misalnya jenis ikatan O-H menyerap energi pada panjang gelombang 3  $\mu\text{m}$  (bilangan gelombang  $330\text{ cm}^{-1}$ ) yang menyebabkan kenaikan vibrasi ulur (*stretching vibration*) ikatan O-H tersebut, di samping itu juga menyerap energi pada panjang gelombang 8  $\mu\text{m}$  (bilangan gelombang  $1250\text{ cm}^{-1}$ ) yang menyebabkan kenaikan vibrasi tekuk (*bending vibration*).



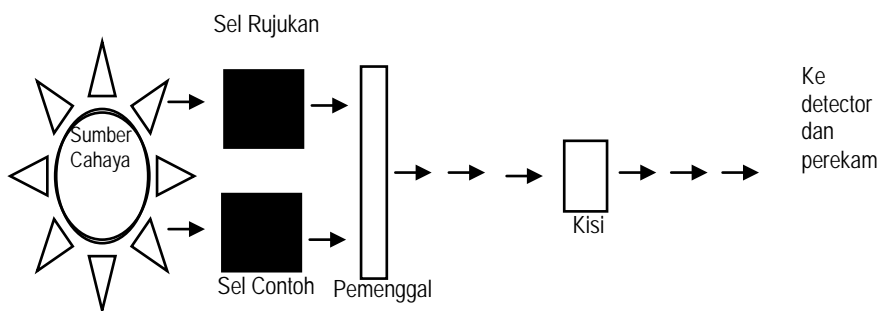
Gambar 2.2 Bentuk-bentuk vibrasi ikatan kimia

Jumlah energi yang diserap oleh suatu ikatan bergantung pada perubahan dalam momen ikatan seperti vibrasi atom-atom yang saling berikatan. Makin besar perubahan dalam momen ikatan mengakibatkan serapan sejumlah energi juga semakin besar. Ikatan non polar tidak (sangat kecil) menyerap radiasi inframerah karena tidak ada perubahan momen ikatan apabila atom-atom saling berisolasi. Ikatan non polar

(seperti C-C) relative menyebabkan serapan yang lemah, berbeda dengan ikatan polar seperti C=O menunjukkan serapan yang kuat.

## 2.4 Prinsip Kerja Inframerah

Alat instrumentasi yang digunakan untuk mengukur serapan radiasi inframerah disebut spektrofotometer inframerah. Pada garis besarnya alat ini terdiri dari sumber cahaya, cermin difraksi, kuvet (sel) rangkap, pemenggal, kisi dan detector serta perekam, seperti bagan di bawah (Gambar 2.3)



Gambar 2.3 Bagan Spektrofotometer Inframerah

Cahaya dari sumber di atas dipecah oleh sistem cermin (tidak digambarkan) menjadi dua berkas cahaya, satu berkas untuk rujukan dan lainnya untuk contoh. Setelah masing-masing melewati rujukan dan contoh maka kedua berkas ini digabung kembali dalam alat pemenggal (*chopper*, berupa cermin) dan selanjutnya diarahkan secara bergantian masuk dan didifraksi oleh suatu kisi sehingga berkas tersebut terpecah menurut panjang gelombang. Kemudian oleh alat detector, beda intensitas antara kedua berkas tadi diukur pada masing-masing panjang gelombangnya, dan terakhir informasi ini diteruskan ke alat perekam yang menghasilkan spectrum berwujud gambar/grafik.



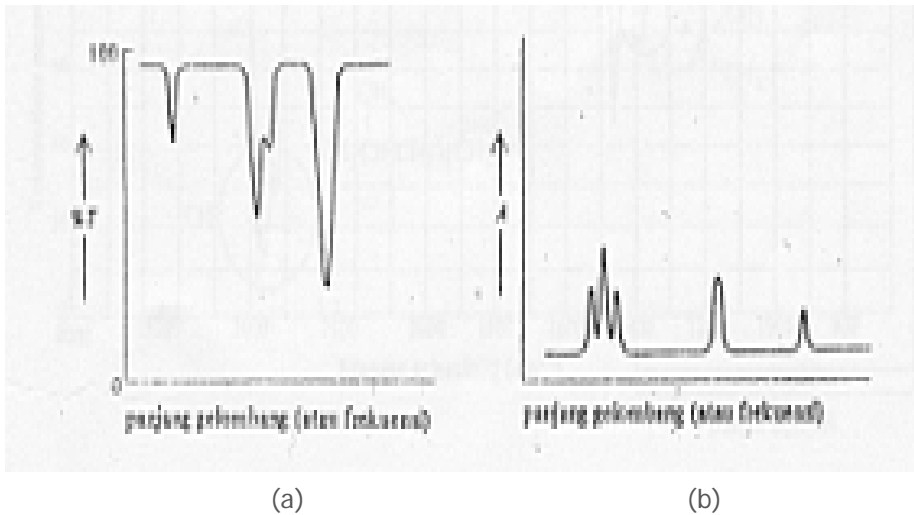
## 2.5 Wajah Spektrum Inframerah

Suatu spektrum inframerah, visible atau Ultra Violet suatu senyawa berwujud grafik, antara panjang gelombang atau frekuensi (bilangan gelombang) versus persen transmisi [%T] atau absorbans [A]. Hubungan %T dan A dengan intensitas cahaya adalah :

$$\%T = \frac{I}{I_o} \times 100 \quad \dots\dots\dots (2.4)$$

$$A = \log \left( \frac{I_o}{I} \right) \quad \dots\dots\dots (2.5)$$

Namun demikian, pada umumnya spectrum inframerah merekam panjang gelombang dan/atau bilangan gelombang versus %T, sedangkan untuk UV-Visble merekam panjang gelombang versus absorbans (A). Penampilan kedua tipe spektra ini digambarkan sebagai berikut:



Gambar 2.4 Spektrum (a) grafik  $\lambda$  atau  $\nu$  versus %T,  
(b) Spektrum grafik  $\lambda$  atau  $\nu$  versus A

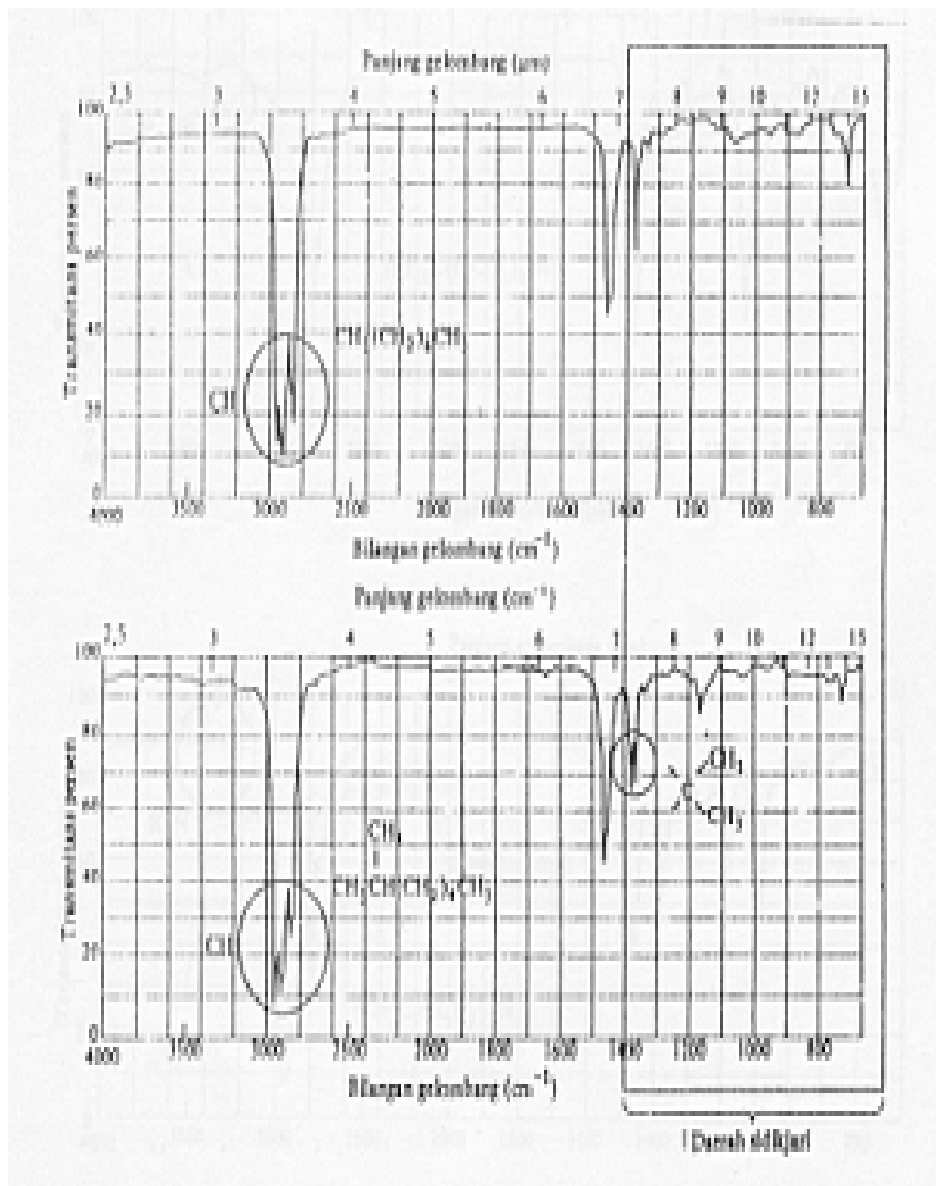
Tidak adanya serapan oleh suatu molekul pada suatu panjang gelombang tertentu direkam sebagai 100 %T, dimana spectrum ini disebut garis dasar (*base line*), yang dalam tampak inframerah direkam pada bagian atas. Bila suatu molekul menyerap radiasi pada panjang gelombang tertentu, intensitas radiasi yang diteruskan oleh contoh akan berkurang, akibatnya terjadi penurunan dalam %T dan tampak dalam spectrum sebagai suatu sumur yang disebut puncak atau pita absorpsi.

## 2.6 Penafsiran Spektra Inframerah

Para ahli kimia telah mempelajari ribuan spektra inframerah dan menentukan panjang gelombang absorpsi masing-masing gugus fungsi. Dari hasil penyelidikan tersebut berhasil dibuat peta korelasi (*correlation chart*) seperti gambar terlampir.

Daerah serapan antara  $1400\text{--}4000\text{ cm}^{-1}$  ( $2,5\text{--}7,1\text{ }\mu\text{m}$ ) bagian kiri spektrum inframerah merupakan daerah khas yang berguna untuk identifikasi gugus fungsional senyawa kimia. Daerah ini menunjukkan serapan yang disebabkan oleh modulus uluran. Daerah sisi kanan  $1400\text{ cm}^{-1}$  pada umumnya agak rumit dianalisis sebab baik modulus uluran maupun modulus tekukan terjadi di daerah tersebut.

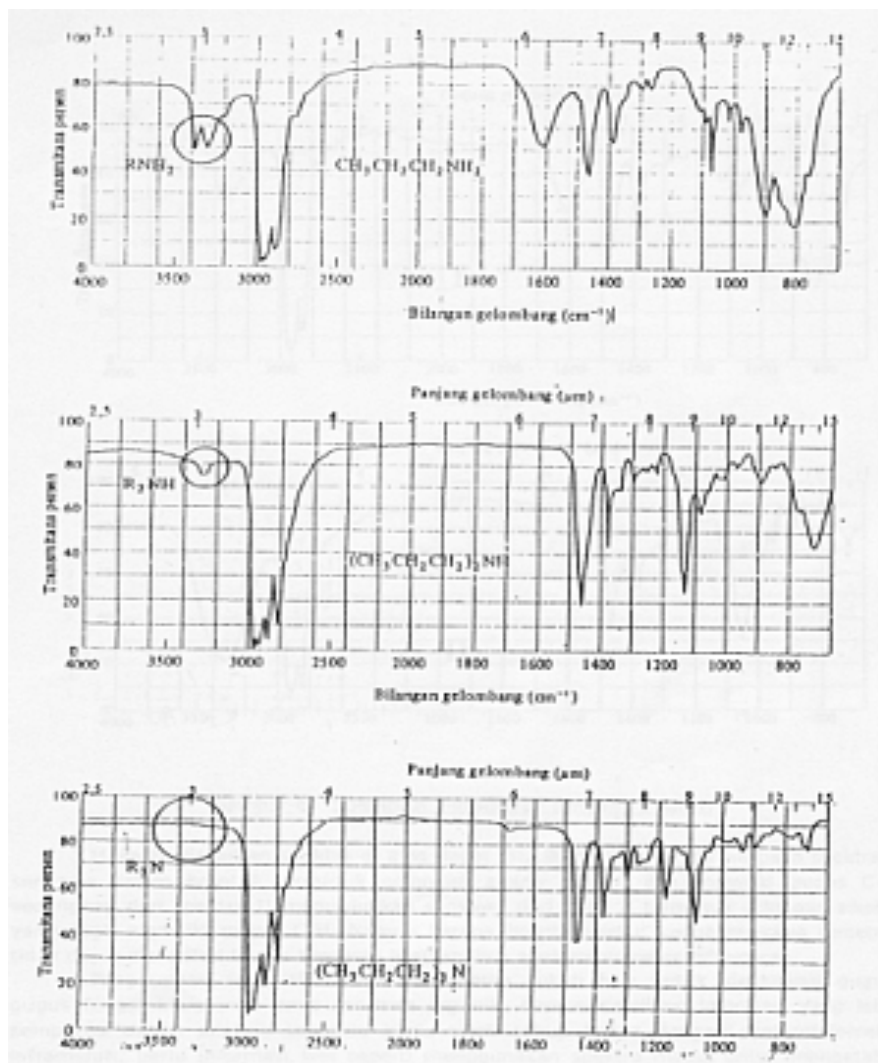
Dalam daerah ini biasanya korelasi antara pita serapan dengan suatu gugus fungsi spesifik sulit ditentukan dengan cermat, namun tiap senyawa organik mempunyai serapan yang khas sehingga daerah ini biasa disebut daerah sidik jari (*fingerprint region*). Misal senyawa n-oktana dan 2-metilheptana, keduanya adalah isomer, memiliki rumus molekul yang sama ( $\text{C}_8\text{H}_{18}$ ), tetapi keduanya memiliki struktur yang berbeda. Perbedaan struktur ini dapat diamati dengan spektrum inframerah, tepatnya pada daerah sidik jari spektrum tersebut, seperti tampak dalam Gambar 2.5.



Gambar 2.5 Spektrum inframerah n-oktana dan 2-metilheptana

Senyawa alkohol dan amina menunjukkan serapan uluran OH dan NH yang cukup jelas pada 3000-3700  $\text{cm}^{-1}$  (2,7 – 3,3  $\mu\text{m}$ ), dikiri serapan CH. Dan juga menunjukkan serapan C-O dan C-N dalam daerah

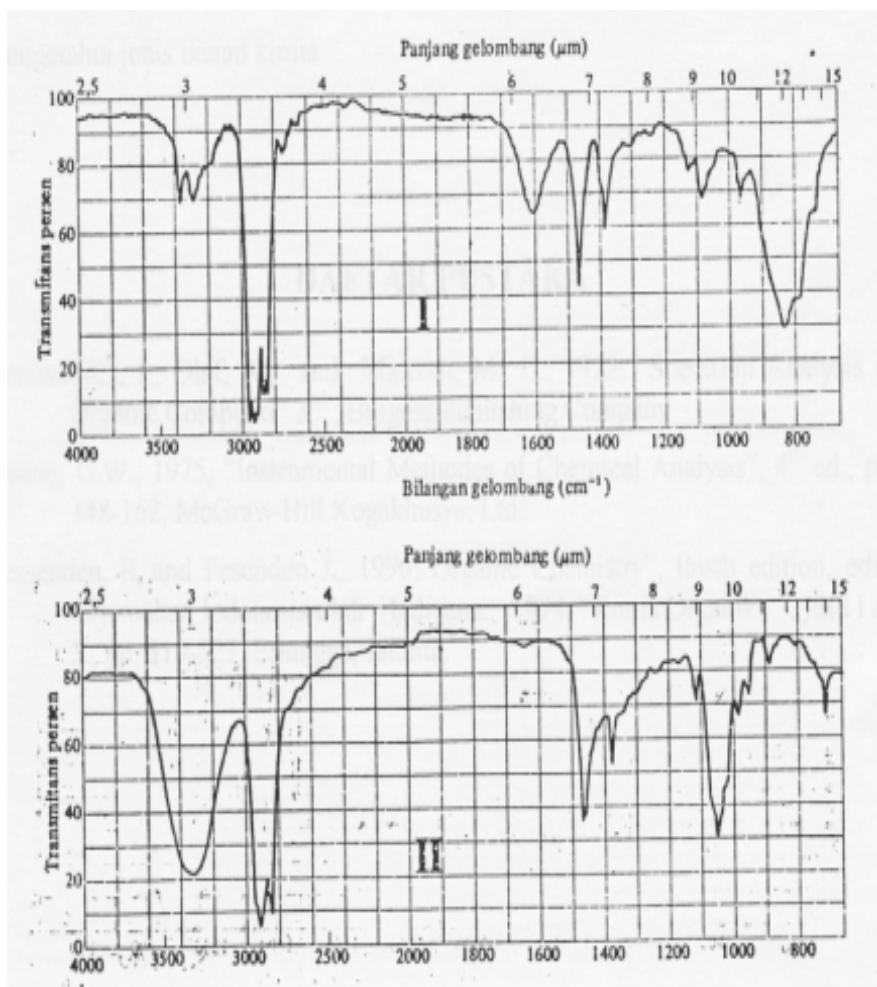
sidik ( $900\text{--}1300\text{ cm}^{-1}$ ), namun pada pita ini tidak selalu mudah diidentifikasi sebab banyak kemungkinan *peak* yang lain. Spektrum inframerah untuk amina primer (ada 2 atom H pada atom N), nampak peaknya kembar, untuk amina sekunder, nampak peaknya tunggal, sedangkan amina tertier tidak memberikan serapan (Gambar 2.6).



Gambar 2.6 Spektrum inframerah amina primer, sekunder dan tertier.

## 2.7 Contoh Analisa

Sebagai penutup bab ini diberikan sebuah ilustrasi problem. Dua buah botol masing-masing berisi senyawa I dan senyawa II, ingin diketahui jenis kedua senyawa tersebut dengan cara menganalisis menggunakan spektrofotometer inframerah. Hasil spektranya disajikan dalam Gambar 2.7. Informasi apa yang dapat disimpulkan dari spektra inframerah tersebut.



Gambar 2.7 Spektrum inframerah senyawa I dan II

Maka berdasarkan spektra diatas dapat ditarik kesimpulan bahwa pada spektra I, senyawa dalam botol I termasuk golongan amina primer, dan memiliki gugus C-H, sedangkan dari spektra II menunjukkan senyawa dari botol II termasuk golongan alkohol yang juga memiliki gugus C-H. Namun berapa bobot molekul kedua senyawa tersebut, tidak dapat diprediksi hanya berdasar hasil analisis spektrofotometer inframerah.

Penggunaan spektrofotometer inframerah cukup baik untuk identifikasi gugus-gugus fungsi khususna pada senyawa organik. Namun demikian, informasi yang lebih sempurna dalam analisis senyawa kimia tidak cukup hanya dengan spektrofotometer inframerah, perlu informasi lain seperti menggunakan spektrofotometer massa untuk mengetahui bobot massa senyawa dan spektro NMR untuk mengetahui jenis ikatan kimia.







## 2.8 Latihan Soal

Berilah tanda silang pada huruf B jika pernyataan di bawah ini Benar dan huruf S jika pernyataan Salah

- 1). B - S Spektroskopi adalah studi mengenai antraksi antara energi cahaya dan meteri.
- 2). B - S Yang menjadi perhatian utama bagi ahli kimia adalah adanya fakta bahwa panjang gelombang dimana suatu senyawa kimia menyerap energi cahaya bergantung pada struktur atom tersebut.
- 3). B - S Radiasi elektromagnetik adalah energi yang dipancarkan menembus ruang dalam bentuk gelombang-gelombang.
- 4). B - S Hubungan antara panjang gelombang dan frekuensi adalah berbanding lurus.
- 5). B - S Dalam spektroskopi inframerah, frekuensi dinyatakan dalam istilah bilangan gelombang (*wavenumber*,  $\text{cm}^{-1}$ ), sedangkan panjang gelombang dinyatakan dalam satuan  $\mu\text{m}$  ( $1 \mu\text{m} = 10^{-6} \text{ m} = 10^{-4} \text{ cm}$ ).
- 6). B - S Energi suatu foton berbanding lurus dengan panjang gelombangnya atau berbanding lurus dengan frekuensinya.
- 7). B - S Serapan cahaya Ultra Violet (radiasi dengan energi relative lebih tinggi) dapat mengakibatkan tereksitasinya sebuah elektron ke orbital dengan tingkat energi lebih tinggi.
- 8). B - S Suatu molekul yang menyerap radiasi inframerah, energi yang diserapnya mengakibatkan penurunan amplitude getaran atom-atom yang terikat dalam molekul tersebut.
- 9). B - S Tetapi untuk radiasi inframerah tidak cukup mengandung energi untuk terjadinya eksitasi electron, serapan inframerah hanya dapat menyebabkan getaran atom-atom yang terikat satu sama lain dalam sebuah molekul.
- 10). B - S Alat instrumentasi yang digunakan untuk mengukur serapan radiasi inframerah disebut spektrofotometer serapan atom.

Lingkarilah a, b, c, d pada jawaban yang saudara anggap paling benar.

- 1). Untuk spektrofotometer tipe spektrophotometer inframerah dipergunakan untuk mengukur: a. serapan radiasi inframerah, b. lampu anoda dengan spektrum garis, c. lampu katoda dengan spektrum gelombang, d. lampu anoda dengan spektrum gelombang.
- 2). Spektrum inframerah untuk amina primer: a. ada 2 atom H pada atom N, b. ada 1 atom H pada atom N, c. ada 3 atom H pada atom N, d. ada 5 atom H pada atom N.
- 3). Pada garis besarnya alat ini terdiri dari sumber cahaya, cermin difraksi, kuvet (sel) rangkap, pemenggal, kisi dan detector serta dengan apa : a. perekam, b. peredam, c. pemancar, d. tranmisi.
- 4). Dalam daerah ini biasanya korelasi antara pita serapan dengan suatu gugus fungsi spesifik sulit ditentukan dengan cermat, namun tiap senyawa organik mempunyai serapan yang khas sehingga daerah ini biasa disebut daerah : a. sidik jari (*fingerprint region*); b. badan, c. mata, d. jari.
- 5). Bila suatu contoh zat menyerap foton-foton radiasi, maka sudah barang tentu jumlah foton berhasil melintasi contoh tersebut akan lebih rendah daripada jumlah foton mula-mula, dengan kata lain terjadi penurunan: a. intensitas sinar, b. panjang gelombang, c. spektrum, d. sinar inframerah

# **BAB**

## **3**

---

## **KROMATOGRAFI GAS**

### **Pokok Bahasan :**

Dalam bab ini dibahas tentang pentingnya kromatografi gas, dimana suatu teknik analisis yang didasarkan pada pemisahan fisik zat organik atau anorganik yang stabil pada pemanasan dan mudah diatsirikan (diuapkan). Instrumentasi Kromatografi gas terdiri dari Gas Pembawa yang merupakan fase mobil pada kromatografi gas, Gerbang Suntik yang merupakan suatu larutan yang mudah diatsirikan, Thermostat Oven yang berfungsi untuk mengatur temperatur kolom.

Kromatografi gas secara tehnik terdiri dari Kromatografi Gas Padat (KGP) dan Kromatografi Gas Cair (KGC). Secara teori kromatografi gas terdiri dari Partisi Gas – Cair, Efisiensi Kolom, Jarak Setara Plat Teori, Persamaan Van Deemter, Resolusi Kromatogram, Faktor Simetri. Kolom Kromatografi Gas dapat diibaratkan jantung kromatografi gas, sebab proses pemisahan komponen-komponen sampel terjadi di dalam kolom, dan jenis kolom terdiri dari Kolom Terpacking dan Kolom Kapiler.

Detektor pada kromatografi merupakan suatu sensor elektronik yang berfungsi mengubah signal dari gas pembawa dan komponen-komponen di dalamnya menjadi signal elektronik. Prosedur kerja dan contoh analisa kromatografi gas.

### **Tujuan Instruksional :**

1. Pembaca diharapkan memahami pengertian tentang kromatografi gas.
2. Pembaca diharapkan memahami pengertian tentang Instrumentasi Kromatografi gas.
3. Pembaca diharapkan memahami kromatografi gas secara tehnik.
4. Pembaca diharapkan memahami kromatografi gas secara teori.
5. Pembaca diharapkan memahami kolom Kromatografi Gas.
6. Pembaca diharapkan memahami detektor pada kromatografi
7. Pembaca diharapkan mampu menjalankan prosedur kerja kromatografi gas.
8. Pembaca diharapkan memahami contoh analisa kromatografi gas.

### **3.1 Pendahuluan**

James dan Martin adalah dua ilmuwan yang pertama kali mengajukan konsep Kromatografi Gas Cair (KGC) pada tahun 1952. Pendapat lain mengatakan bahwa konsep KGC telah diajukan sebelumnya oleh Martin dan Synge pada tahun 1941. Kromatografi gas adalah suatu teknik analisis yang didasarkan pada pemisahan fisik zat organik atau anorganik yang stabil pada pemanasan dan mudah diatsirikan (diuapkan). Kromatografi gas sebagai instrument untuk analisis fisika-kimia menduduki posisi yang sangat penting dan banyak dipakai. Hal ini disebabkan karena:

- a. Aliran fase mobil (gas) terkontrol dan kecepatannya tetap.
- b. Sangat mudah terjadi pencampuran uap sample ke dalam aliran fase mobil.
- c. Pemisahan fisik terjadi dalam kolom yang jenisnya banyak sekali, panjangnya bias diatur dan temperaturnya juga bias diatur.
- d. Banyak sekali macam detector yang dapat dipakai pada kromatografi gas (saat ini dikenal 13 macam detector) dan tanggap detector

adalah proporsional dengan jumlah tiap komponen yang keluar dari kolom.

- e. Kromatografi gas sangat mudah digabung dengan instrument fisiko-kimia yang lainnya, contoh: GC, FT-IR atau MS.

Adanya lima keistimewaan tersebut di atas, maka wawasan atau jangkauan pemakaian kromatografi gas sampai saat ini sangat luas dan sangat banyak dibutuhkan dalam analisis fisiko-kimia.



Gambar 3.1 Alat instrumentasi Kromatografi Gas

### **3.2 Instrumentasi Kromatografi Gas**

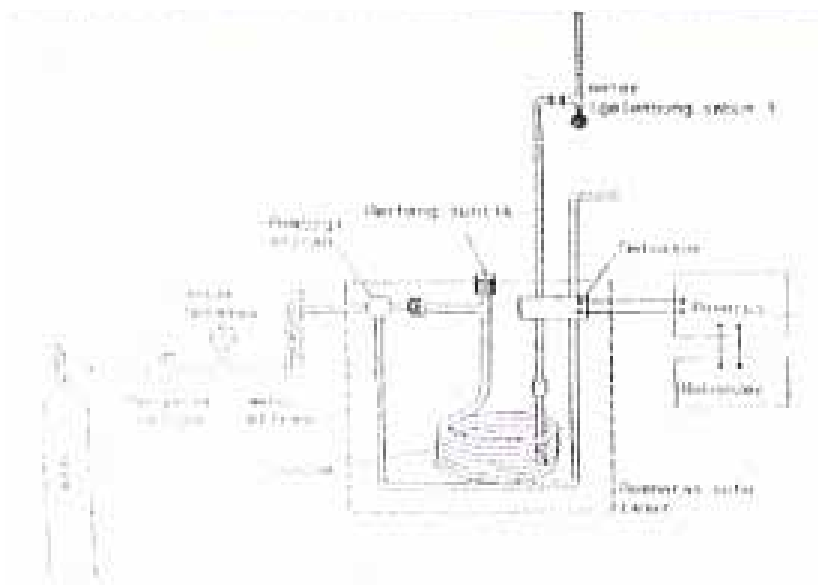
Gambar 3.2 di bawah menampilkan sistematika instrument sebuah kromatografi gas yang sederhana.

### 3.2.1 Gas Pembawa

Syarat mutlak dari gas pembawa fase mobil pada kromatografi gas adalah lembam dari segi kimia. Yang banyak dipakai sebagai gas pembawa pada kromatografi gas adalah Helium, Argon, Nitrogen atau campuran Argon dan Metana. Persyaratan lain dari gas pembawa adalah kemurniannya yang tinggi, sebagai contoh helium dengan kemurnian 99,995%. Masalah kemurnian gas yang sangat tinggi tiap detector memberikan tuntutan kemurnian yang berbeda. Aliran gas pembawa ini harus tetap selama operasional dan laju aliran gas sebelum masuk ke dalam kolom bersama uap sample diatur oleh sebuah pengatur tekanan yang dilengkapi meter penunjuk tekanan. Disamping itu, aliran gas pembawa dikontrol dengan meter penunjuk kecepatan aliran gas pembawa.

Adakalanya sebelum aliran gas pembawa masuk kolom terlebih dahulu dilewatkan pada sebuah penyaring (traps) untuk mencegah masuknya uap air atau sesepora impurities lain ke dalam kolom. *Flow splitter* berfungsi untuk memecah aliran gas pembawa menuju kolom dan detector.

Tekanan gas pembawa bervariasi disesuaikan dengan kondisi kebutuhan analisis, biasanya tekanan 10-50 psi (di atas tekanan kamar) dengan laju aliran 25-150 ml/menit.



Gambar 3.2 Instrumentasi sebuah kromatograf gas

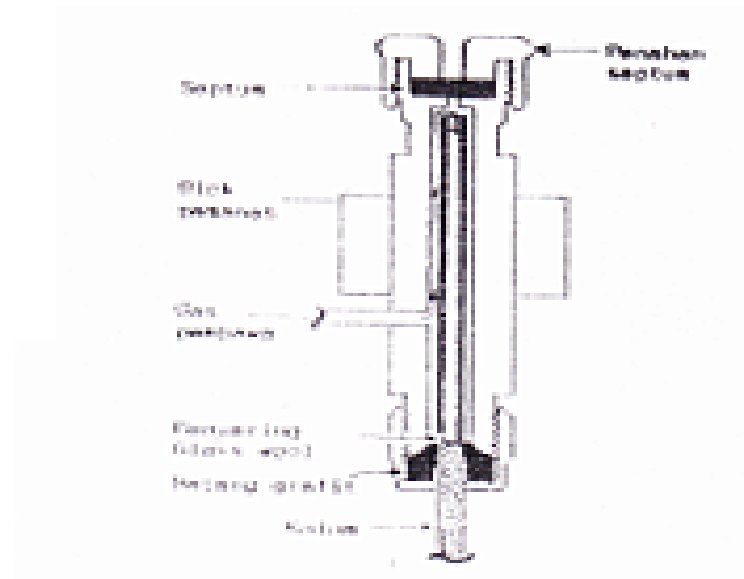
Bagian-bagian terpenting dari sebuah kromatograf gas meliputi :

- Depo gas pembawa sebagai fase mobil
- Gerbang suntik
- Kolom Kromatografi
- Kontrol temperatur
- Detektor

### 3.2.2 Gerbang Suntik

Sampel yang dimasukkan ke dalam gerbang suntik merupakan suatu larutan yang mudah diatsirikan. Gambar 3.3 berikut ini, menunjukkan penampang membujur sebuah gerbang suntik sebuah kromatograf gas. Sampel dalam bentuk cair, diinjeksikan ke dalam gerbang suntik dengan perantaraan sebuah jarum mikro. Volume larutan sampel yang disuntikkan bervariasi 0,01  $\mu\text{l}$  untuk kolom kapiler atau 1-20

µl untuk kolom terpacking. Jangkauan kadar komponen yang dianalisis sampai batas ppb (*parts per billion*).



Gambar 3.3 Penampang membujur gerbang suntik

Yang terpenting dari gerbang suntik adalah program temperatur pada gerbang suntik. Umumnya temperatur di atur 50°C di atas titik didih komponen yang dianalisis. Berbeda dengan KCT yang ada kalanya tidak memakai diafragma dari karet atau silikon (septum), tapi sebuah kromatografi gas selalu memakai septum. Oleh sebab itu penyuntikkan ke dalam gerbang suntik kromatografi gas diperlukan sedikit penekanan pada saat menembuskan jarum suntik pada septum. Untuk sampel yang berbentuk padat atau kental atau tidak ada alternatif lain untuk dilarutkan dalam pelarut tertentu, sebaiknya preparasinya digunakan "*head space sampling*".



*Head space sampling* adalah suatu teknik analisis gas yang berada di atas permukaan sample yang ditempatkan dalam wadah tertutup rapat dalam kondisi temperature yang tetap (terprogram). Head space adalah suatu instrument yang sangat memadai untuk memperluas wawasan operasional kromatografi gas terhadap semua bentuk sample yang dianalisis. Head space mampu mengeluarkan komponen yang akan dianalisis dari matriks sample yang rumit sekalipun.

Secara garis besar, *head space* dapat difungsikan kepada:

- Sample yang berada dalam matriks yang tidak mungkin dimasukkan ke dalam gerbang suntik dengan cara penyuntikan karena sample dalam bentuk padat, sangat kental, atau bersifat korosif, contoh: tanah, plastik, atau minyak.
- Sample berbentuk cair yang tidak memungkinkan untuk langsung disuntikkan ke dalam gerbang suntik. Sample tersebut masih perlu diproses secara bertingkat dan lama agar dapat disuntikkan ke dalam gerbang suntik, contoh: penentuan alkohol dalam darah, atau penentuan adanya cemaran dalam air.
- Sample atsiri, dimana yang hendak dianalisis adalah komponen fase uap yang berada di atas permukaan matriks padat atau cair. Sebagai contoh: parfum, makanan, dan minuman.
- Sample walaupun dalam bentuk cair, tetapi apabila disuntikkan ke dalam gerbang suntik akan mengakibatkan kebuntuan kolom, contoh: deterjen.

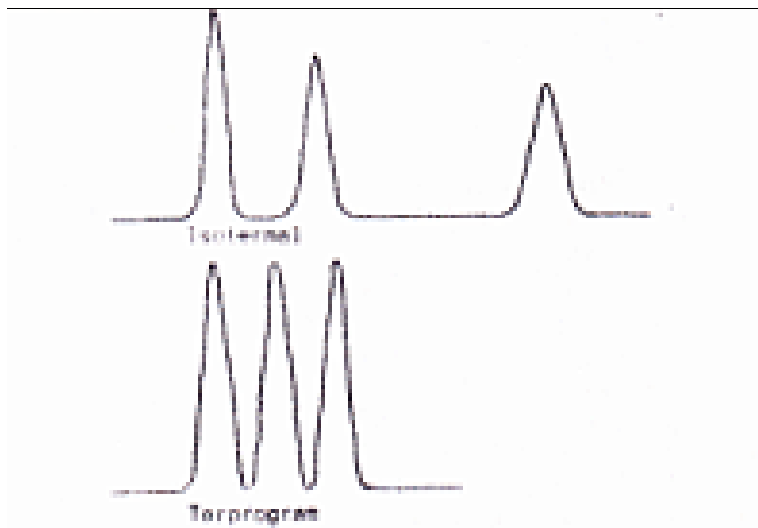
### 3.2.3 Thermostat Oven

Berfungsi untuk mengatur temperature kolom. Pengaturan thermometer kolom pada kromatografi gas sangat penting, sebab pemisahan fisik komponen-komponen terjadi di dalam kolom yang sangat dipengaruhi oleh temperature di dalam oven. Ada dua macam cara mengatur temperature di dalam oven, yaitu :

- Isothermal, temperature diatur tetap selama analisis
- Programmed temperature, temperature diatur naik secara teratur selama rentang waktu analisis, misalnya: 30-180°C selama 35 menit.

Cara yang kedua biasanya lebih banyak dipakai, sebab ada keuntungan yang nyata dari cara ini yaitu antara lain, resolusi kromatogram bertambah naik, efisiensi kolom meningkat dan mempertajam analisis (dalam arti banyak komponen yang tidak memberikan puncak kromatogram dengan cara pemanasan isothermal, tetapi puncak akan timbul pada cara pemanasan terprogram). Pada sebuah kromatografi gas yang baik pemrograman temperatur dengan kenaikan  $0,1^{\circ}\text{C}$ - $50^{\circ}\text{C}$ /menit.

Thermostat di dalam sebuah kromatograf gas ada tiga macam yang fungsinya untuk mengatur temperature secara terpisah pada gerbang suntik, pada oven kolom dan pada detector. Perbandingan profil kromatogram kromatografi gas dengan temperature isothermal dan terprogram tampak pada Gambar 3.4. Pada gambar tersebut akan dapat terbaca bagaimana keunggulan mempergunakan temperature terprogram pada analisis dengan kromatografi gas dibandingkan temperature isothermal.



Gambar 3.4 Perbandingan profil kromatografi isothermal dan Terprogram

### **3.3 Teori Dasar Kromatografi Gas**

Dari sekian banyak teknik kromatografi, tidaklah berlebihan bila dikatakan bahwa teknik kromatografi gas telah banyak memberikan sumbangan dan posisi yang sangat penting dalam bidang kromatografi secara keseluruhan. Pada kromatografi gas, sample diuapkan di dalam gerbang suntik dan selanjutnya mengalami pemisahan fisik di dalam kolom setelah dielusi dengan gas pembawa yang lembam. Dikenal dua macam teknik kromatografi gas yaitu :

- Kromatografi Gas Padat (KGP), dimana sebagai fase diam adalah butiran-butiran adsorben dan fase gerak adalah gas. Mekanisme pemisahan komponen sample adalah perbedaan sifat fisik adsorpsi oleh fase diam. Ada beberapa kendala pada KGP yaitu adsorpsi fase diam terhadap komponen-komponen sample bersifat semi permanen terutama terhadap molekul yang aktif atau molekul yang polar. Disamping itu KGP seringkali memberikan bentuk kromatografi yang berekor. Kendala lain dari KGP adalah efektifitas pemisahan komponen sangat dipengaruhi oleh massa molekul relative ( $M_r$ ). KGP lebih efektif untuk pemisahan komponen-komponen dengan  $M_r$  rendah.
- Kromatografi Gas Cair (KGC), sebagai fase geraknya adalah gas yang lembam dan sebagai fase diam adalah cairan yang disalutkan tipis pada permukaan butiran padat sebagai pendukung. Mekanisme pemisahannya adalah perbedaan partisi komponen-komponen sample di antara fase gas dan fase cair.

#### **3.3.1 Partisi Gas - Cair**

Komponen-komponen sample setelah disuntikkan ke dalam gerbang suntik segera terelusi oleh fase gerak gas dan di dalam kolom akan terjadi pemisahan fisik karena perbedaan partisi antara dua fase gas-cair (sebagai fase diam). Untuk molekul, temperatur, dan fase cair tertentu akan memberikan konstanta distribusi ( $K_p$ ) tertentu pula, yaitu:

$$K_p = \frac{\text{Konsentrasi komponen dalam fase cair}}{\text{Konsentrasi komponen dalam fase gas}}$$

$$K_p = \frac{\text{Konsentrasi komponen dalam fase cair/volume fase cair}}{\text{Konsentrasi komponen dalam fase gas/volume fase gas}}$$

$$K_p = \frac{\text{Konsentrasi komponen dalam fase cair}}{\text{Konsentrasi komponen dalam fase gas}} \times \frac{\text{volume fase gas}}{\text{volume fase cair}}$$

$K_p = k \cdot \beta$  Dimaka  $k$  = nisbah pertisi atau nisbah kapasitas  $\beta$  = nisbah fase  
Untuk kolom jenis "open turbular", harga  $\beta$  sebagai berikut:

$$\beta = \frac{r}{2df} \quad \dots\dots\dots (3.1)$$

*Dimana:*  $r$  = jari-jari penampang kolom

$D_f$  = tebal lapisan tipis fase cair yang menyalut pendukung padat dalam kolom.

### 3.3.2 Efisiensi Kolom

Efisiensi kolom dalam kromatografi, berkaitan dengan lamanya waktu komponen atau molekul yang dianalisis berada dalam kolom yang dikenal sebagai waktuambat ( $t_r$ ) dan berkaitan pula dengan jumlah plat teori ( $n$ ) yang dinyatakan sebagai:

$$n = \left( \frac{t_r}{\sigma} \right)^2 \quad \dots\dots\dots (3.2)$$

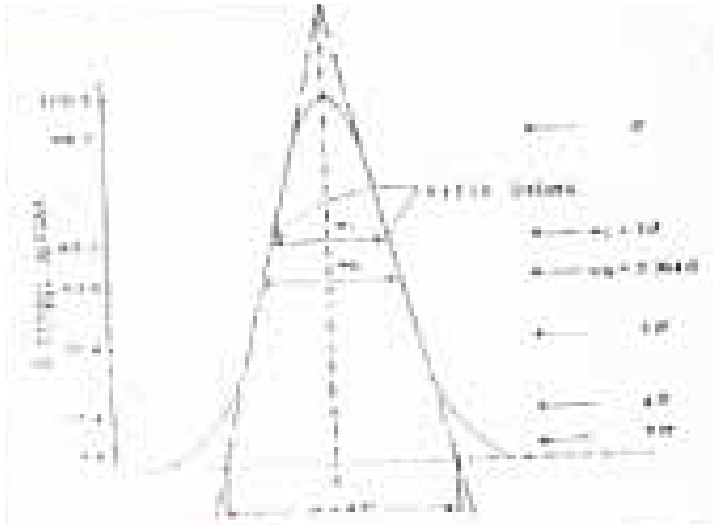
$N$ , bilangan plat teori efek *dimana*:

$n$  = jumlah plat teori

$t_r$  = waktu tambat

$\sigma$  = standar deviasi dari puncak kromatogram

Respon detektor terhadap molekul-molekul di dalam sample secara ideal tergambar sebagai kurva *Gauss* yang dikenal sebagai bentuk kromatogram yang ideal.



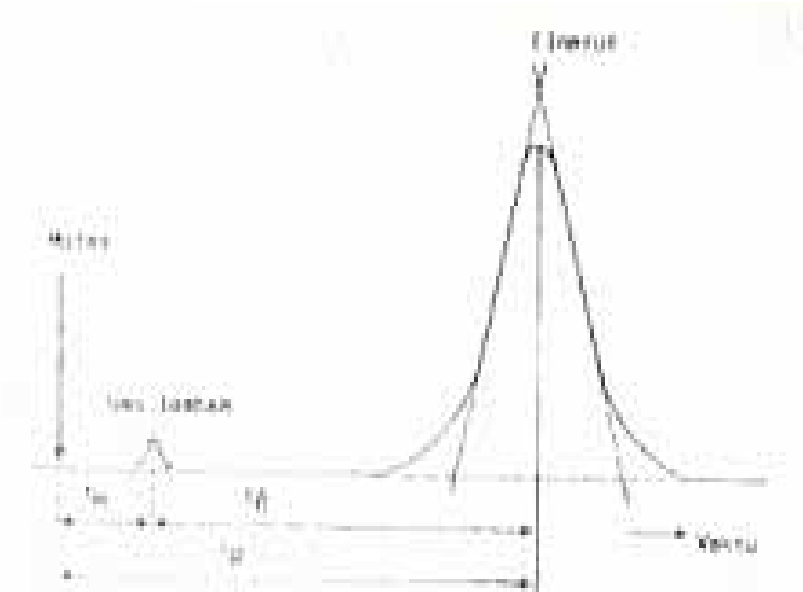
Gambar 3.5 Profil kromatogram ideal sebagai kurva Gauss

Untuk menghitung efisiensi kolom, menggunakan harga waktu tambat terkoreksi ( $t_r'$ ), ditunjukkan seperti persamaan berikut:

$$k = \frac{t_r - t_M}{t_M} = \frac{t_r'}{t_M} \dots\dots\dots (3.3)$$

dimana:  $t_M$  = waktu tambat untuk gas pembawa sehingga, bilangan plat teori efektif ( $N$ ) dinyatakan sebagai:

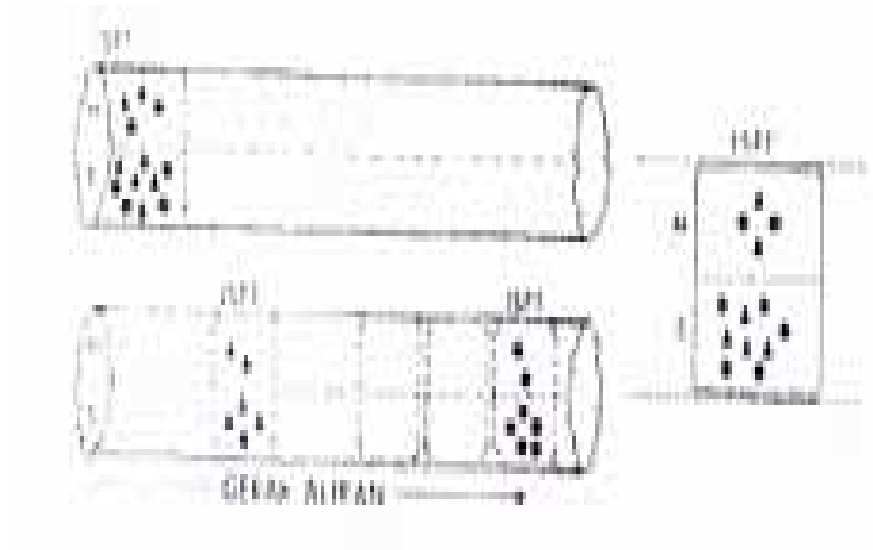
$$N = 5,54 \left[ \frac{t_r}{W_h} \right]^2 = n \left[ \frac{k}{k+1} \right]^2 \dots\dots\dots (3.4)$$



Gambar 3.6 Kromatogram Komponen Tunggal

### 3.3.3 Jarak Setara Plat Teori

JSPT disebut juga TSPT (Tinggi Setara Plat Teori), dalam dunia internasional dekinal dengan HETP (High Equivalent Theoretical Plate) atau disingkat dengan huruf "H" saja. JSPT adalah panjang kolom kromatografi (dalam mm) yang diperlukan sampai terjadinya satu kali keseimbangan molekul komponen dalam fase gerak dan fase diam. Gambar 3.7 merupakan ilustrasi dari JSPT.



Gambar 3.7 Ilustrasi tentang JSPT dalam kolom

Hubungan antara JSPT dan jumlah plat teori terhadap panjang kolom dirumuskan sebagai:  $h = L/n$ , atau  $H = L/N$ . Harga  $H$  bisa juga digunakan sebagai pengukur efisiensi kolom, yaitu :

$$\frac{1}{H} = \frac{N}{L}$$

dimana  $N/L$  = bilangan yang menunjukkan jumlah plat teori efektif per satuan panjang kolom.

Rumus di bawah ini, menunjukkan bagaimana mencari harga JSPT yang sekecil mungkin (minimal), seangkan Tabel 1 menunjukkan hubungan beberapa parameter yang berkaitan erat dengan efisiensi kolom.

$$h_{\min} = r = \left[ \frac{1 + 6k + 11k^2}{3(1+k)^2} \right]^{\frac{1}{2}} \dots\dots\dots (3.5)$$

$$H_{\min} = h_{\min} = \left[ \frac{k+1}{k} \right]^2 \dots\dots\dots (3.6)$$

Tabel 3.1. Efisiensi Kolom Kromatografi Gas

Diameter Kolom (mm)	k	$h_{\min}$	Plat teori/m	$H_{\min}$	Plat Efektif
0,02	1	0,122	8,165	0,490	2,041
	2	0,145	6,882	0,327	0,059
	5	0,168	5,941	0,242	4,126
	10	0,179	5,592	0,216	4,621
	20	0,185	5,410	0,204	4,907
	50	0,189	5,298	0,196	5,092
0,25	1	0,153	6,636	0,612	1,634
	2	0,182	5,495	0,410	2,442
	5	0,210	4,762	0,302	3,307
	10	0,224	4,464	0,271	3,689
	20	0,231	4,237	0,246	4,073
	50	0,236	4,237	0,246	4,073
0,20	1	0,190	5,268	0,759	1,317
	2	0,225	4,440	0,507	1,973
	5	0,261	3,833	0,376	2,662
	10	0,277	3,607	0,335	2,981
	20	0,293	3,418	0,304	3,265

### 3.3.4 Persamaan Van Deemter

*Van Deemter* mengemukakan suatu persamaan reaksi antara JSPT terhadap laju aliran fase gerak ( $\mu$ ). Persamaan ini juga berlaku untuk KCKT (kromatografi cair kinerja tinggi). Persamaan *Van Deemter* adalah sebagai berikut :



$$H = A + B/\mu + C \cdot \mu \quad \dots\dots\dots (3.7)$$

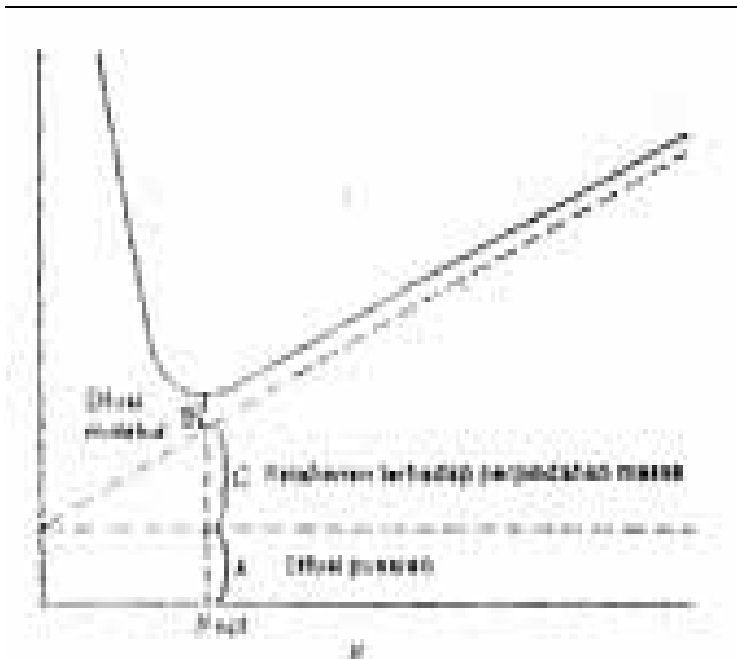
Dimana : A = neka alur difusi atau difusi pusaran (Eddy diffusion)

B = difusi molekul fase mobil

C = tahanan alih massa

$\mu$  = kecepatan fase gerak

Kurva persamaan *Van Deemter* merupakan suatu grafik yang mendekati parabola atau elips, seperti Gambar 4.7 di bawah ini.



Gambar 3.8 Kurva Persamaan Van Deemter

Penurunan persamaan Van Deemter secara sistematis akan mendapatkan harga  $\mu_{\text{opt}}$  dan  $H_{\text{min}}$  sesuai dengan tujuan semula dari percobaan *Van Deemter*, untuk memperoleh kedua harga tersebut, yaitu

$$\mu_{\text{opt}} = (B/C)^{1/2} \dots\dots\dots (3.8)$$

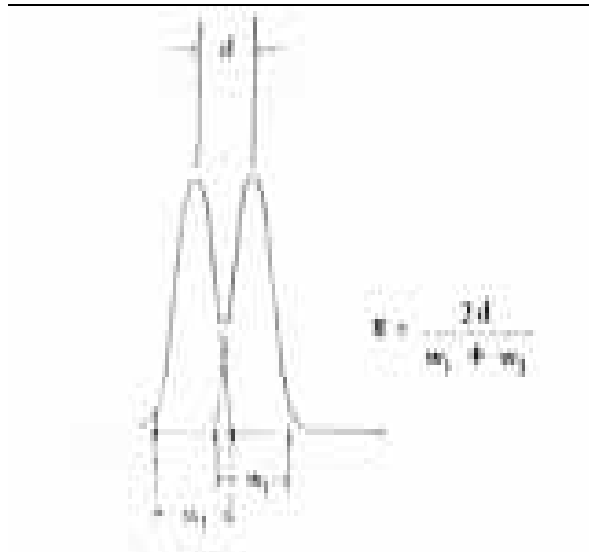
$$H_{\text{min}} = A + 2(B.C)^{1/2} \dots\dots\dots (3.9)$$

Sasaran persamaan Van Deemter untuk mendapatkan harga  $\mu_{\text{opt}}$  atau  $H_{\text{min}}$  perlu memperhatikan beberapa hal sebagai berikut:

- Temperatur kolom harus diusahakan tidak berubah pada pemanasan isothermis
- Efek difusi diusahakan sekecil mungkin
- Laju aliran gas harus diusahakan konstan
- Tidak ada faktor lain yang mengganggu keseimbangan pertisi linarut dalam fase gas dan fase cair.

### 3.3.5 Resolusi Kromatogram

Pemisahan yang diberikan oleh kolom kromatografi gas terhadap komponen-komponen sample akan lebih sejati dibandingkan dengan cara kromatografi lainnya. Salah satu sebab adalah lebih panjangnya kolom kromatografi gas dibandingkan kolom kromatografi lainnya. Gambar 3.9 menunjukkan pemisahan dua komponen sample yang terjadi dalam kolom kromatografi gas.



Gambar 3.9 Pemisahan dua komponen

Dari Gambar 3.9 tampak sangat berpengaruh terhadap pemisahan dua komponen adalah :

- Waktu tambat *absolute* dari tiap-tiap komponen, yaitu  $t_{r1}$  dan  $t_{r2}$
- Lebar puncak masing-masing kromatogram, yaitu  $W_1$  dan  $W_2$

Bila dipakai kolom kapiler, maka akan diperoleh gambaran kromatogram yang merupakan dua garis lurus yang tegak pada bidang alas. Dalam keadaan ini, kolom kapiler akan memberikan efisiensi ( $n$ ) yang tinggi tetapi dengan selektivitas ( $\alpha$ ) yang rendah. Harga  $R$  dinyatakan sebagai:

$$R = \frac{1}{4} \left[ \frac{K_b}{K_b + 1} \right] \left[ \frac{\alpha - 1}{\alpha} \right] [N]^{\frac{1}{2}} \dots\dots\dots (3.10)$$

Sedangkan harga  $\alpha$  yang dimaksud adalah :

$$\alpha = \frac{t_{rb} - t_m}{t_{ra} - t_m} = \frac{t_{rb}}{t_{ra}} = \frac{K_b}{K_a} \dots\dots\dots (3.11)$$

Berlaku untuk pemisahan dua komponen zat A dan zat B, sedangkan factor resolusi (FR) dinyatakan sebagai:

$$FR = \frac{t_{rb}}{t_{ra}} \dots\dots\dots (3.12)$$

Harga resolusi (R) sangat bervariasi dan dua komponen yang mempunyai harga R = 1-1,5 dikatakan dua kromatogram dari dua komponen tersebut terpisah 98-99,7%

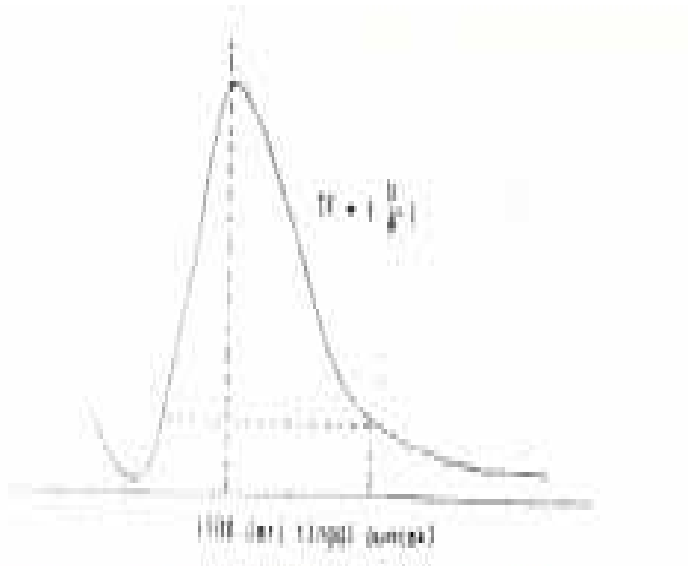
### 3.3.6 Faktor Simetri

Faktor simetri disebut juga "*Tailing Factor*" (TF) yaitu terjadinya pengekoran pada kromatogram sehingga bentuk kromatogram menjadi tidak simetris. Gambar 3.10 menunjukkan bagaimana mengukur besarnya TF.

TF = 1 → kromatogram betul-betul

TF > 1 → berarti kromatogram mengekor

Makin besar harga TF, makin tidak efisien kolom yang dipakai.



Gambar 3.10 Menghitung besarnya TF pada kromatogram

Jadi harga TF dapat dibuat sebagai pedoman untuk melihat efisiensi kolom dengan yang dicerminkan oleh harga N dan TF atau AF (*Asymetrical Factor*) yang dirumuskan oleh *Foley* dan *Dorsey* sebagai :

$$N = \frac{41,7(t_r / W_{0,1})}{(a/b) + 1,25} \dots\dots\dots (3.13)$$

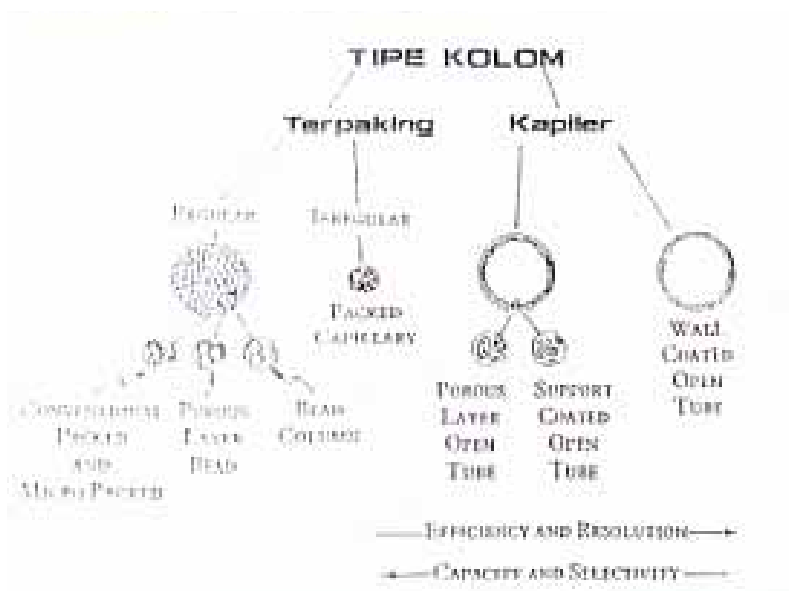
Dimana harga  $W_{0,1}$  adalah lebar celah kromatogram pada posisi 10% dari tinggi puncak. Salah satu penyebab terjadinya pengekoran kromatogram adalah ketidakcocokan sample dengan jenis kolom yang dipakai.

### 3.4 Kolom Kromatografi Gas

Kolom dapat diibaratkan jantung kromatografi gas, sebab proses pemisahan komponen-komponen sampel terjadi di dalam kolom.

Secara umum, kolom kromatografi gas dapat dibagi atas dua jenis yaitu :

- Kolom terpaking (*packed column*)
- Kolom terbuka/kapiler (*capillary column*)



Gambar 3.11 Perbandingan penampang jenis-jenis kolom kromatografi gas

Gambar 3.11 akan memperjelas pembagian kolom yang umum dipakai pada kromatografi gas, sedangkan Tabel 3.2 menunjukkan perbandingan antara masing-masing jenis kolom kromatografi gas.

Tabel 3.2. Perbedaan jenis kolom kromatografi gas

Jenis Kolom	Panjang (m)	Diameter (mm)	Resolusi	Kapasitas	Kelembaman
W.C.O.T	5-100	0,20-0,35	+ + +	- -	+ + +
W.C.O.T	25-150	0,50-0,75	+	-	+ +
S.C.O.T	25-150	0,50-0,75	+	+	+
Paking mikro	0,5-10	0,50-1	+ +	+	+
Paking	0,5-5	2-6	-	+ + +	-

Keterangan : + + + = terbaik ; + + = lebih baik ; + = baik ;  
 - = jelek ; - - = sangat jelek

### 3.4.1 Kolom Terpacking

Jenis kolom ini terbuat dari gelas atau logam yang tahan karat atau dari tembaga dan aluminium, nikel. Panjang kolom jenis ini adalah 2-3 meter dengan diameter dalam 1,5 - 9,5 mm. Kolom jenis ini dibuat melingkar dengan diameter sekitar 15 cm. Padatan pendukung kolom ini dikenal dua macam yaitu *chromosorb* P dan *chromosorb* W atau G. *Chromosorb*, P dibuat dari tanah diatome dengan kehalusan 4 m<sup>2</sup>/g setelah dipanaskan 900°C dalam proses pembuatannya. *Chromosorb* W atau G dibuat dari tanah diatome dan dicampur dengan natrium karbonat kemudian dipanaskan 900°C, kehalusan 1 m<sup>2</sup>/g

Efisiensi kolom ini akan meningkat dengan makin bertambah halusanya partikel fase diam ini. Ukuran partikel fase diam biasanya berkisar antara mesh 60-80 (250-170 µm). Dikenal juga padatan pendukung pada jenis kolom ini adalah terbuat dari teflon dengan mesh 40-60, partikel gelas dengan mesh 60-80, atau bisa juga dipakai polimer berpori sebagai padatan pendukung.

Untuk KGC dipakai lapisan tipis pada padatan pendukung dengan ketebalan 1-10 µm dan maksimum 10% fase diam cair dari padatan pendukung. Pemilihan fase diam cair didasarkan atas :

- Tidak mudah menguap
- Stabil pada pemanasan
- Lembam
- Tetapan fisik diketahui

Yang umum dipakai sebagai fase diam adalah golongan silanol atau silyleter.

### 3.4.2 Kolom Kapiler

Jenis kolom ini berbeda dengan kolom terpacking, dalam hal adanya rongga pada bagian dalam kolom yang menyerupai pipa (tube), oleh sebab itu disebut "*open tubular columns*". Fase diam melekat mengelilingi dinding dalam kolom dan dikenal empat macam jenis lapisan yaitu :

- WCOT (Wall Coated Open Tube)
- SCOT (Support Coated Open Tube)
- PLOT (Porous Layer Open Tube)
- FSOT ( Fused Silica Open Tube)

FSOT adalah jenis kolom kapiler yang terbaru dan mulai masuk dalam perdagangan mulai tahun 1979. Makin tipis lapisan penyalut sebagai fase diam, maka makin tinggi temperature operasionalnya. Untuk lapisan solute < 1 $\mu$ m temperature operasional dapat mencapai 460 $^{\circ}$ C, sedangkan temperature minimal dapat mencapai 60 $^{\circ}$ C.

### 3.5 Detektor

Detektor pada kromatografi merupakan suatu sensor elektronik yang berfungsi mengubah signal dari gas pembawa dan komponen-komponen di dalamnya menjadi signal elektronik. Signal elektronik dari detector kromatografi akan sangat berguna untuk analisis kualitatif maupun kuantitatif terhadap komponen-komponen yang terpisah diantara fase diam dan fase gerak.



Detektor digolongkan menjadi tiga berdasarkan tanggap secara umum terhadap sample, yaitu :

- Detektor yang bersifat universal
- Detektor yang bersifat selektif
- Detektor yang bersifat sangat selektif

Selain itu, juga digolongkan menurut bentuk akhir atau keutuhan dari molekul sampel yang dideteksi, yaitu :

- *Detector non destruktif*, apabila detektor tersebut tidak menyebabkan perubahan terhadap struktur molekul sampel yang dianalisis.
- *Detector destruktif*, apabila detektor tersebut menyebabkan perubahan terhadap struktur molekul sampel yang dianalisis, baik karena pembakaran atau karena pemboman elektron terhadap molekul sampel yang dianalisis.

### 3.6 Prosedur Kerja

Berikut ini disajikan prosedur singkat penggunaan alat GC type 6890 yang ada di Laboratorium Instrumentasi Teknik Kimia FTI-ITS.

1. Menyalakan GC dengan menekan tombol "power" dan mengalirkan gas He (sebagai gas carrier) dari tabung gas He ke alat GC.
2. Memilih kondisi kerja (*method conditioning*) pada monitor komputer yang sudah terprogram untuk mengoperasikan GC. Kondisi yang perlu ditetapkan adalah banyaknya zat yang akan dianalisis, suhu yang dikehendaki, dan waktu yang diinginkan untuk memunculkan zat yang dianalisa (*retention time*).

Contoh keterangan yang nampak pada minitor computer berdasarkan kondisi yang ditetapkan adalah sebagai berikut:

Run	Ready	Actual	Setpt
Oven temperatures		150	150
Front inlt temperature		150	150
Front Det temperature		250	250
Back Det temperature		90	Off
Front inlet temperature		14,65	14,65
Front inlet total flow		22,90	22,90
Signal valve		7,90	

- Setelah langkah 1 dan 2 dilakukan, tunggu  $\pm 1$  jam hingga kondisi ready, ditandai lampu merah (not-ready) menjadi hijau (ready)
- Menyalakan FID-nya, dan alirkan gas  $N_2$  ke dalam GC (alat ini hanya memiliki detector FID).

Keterangan :

**Detector FID:** untuk menganalisa suatu zat dimana data solvent-nya (pengencernya) tidak dapat terdeteksi, misalnya: methanol 10% Maka 90 %  $H_2O$  tidak terdefinisikan  $\rightarrow$  data kualifikasinya saja.

**Detector TDC:** Data kuantitasnya juga bias ditunjukkan  $\rightarrow$  misalnya :

methanol yang belum diketahui konsentrasinya, bisa diketahui dengan detector ini, karena data pengencernya ( $H_2O$ ) dapat teridentifikasi.

- Mengatur suhu oven, disesuaikan dengan titik didih zat yang akan dianalisis.
- Memasukkan zat cair yang akan dianalisa dengan ukuran yang sudah ditentukan (misalnya:  $0,2 \mu$ ) dengan menggunakan tabung suntik khusus.

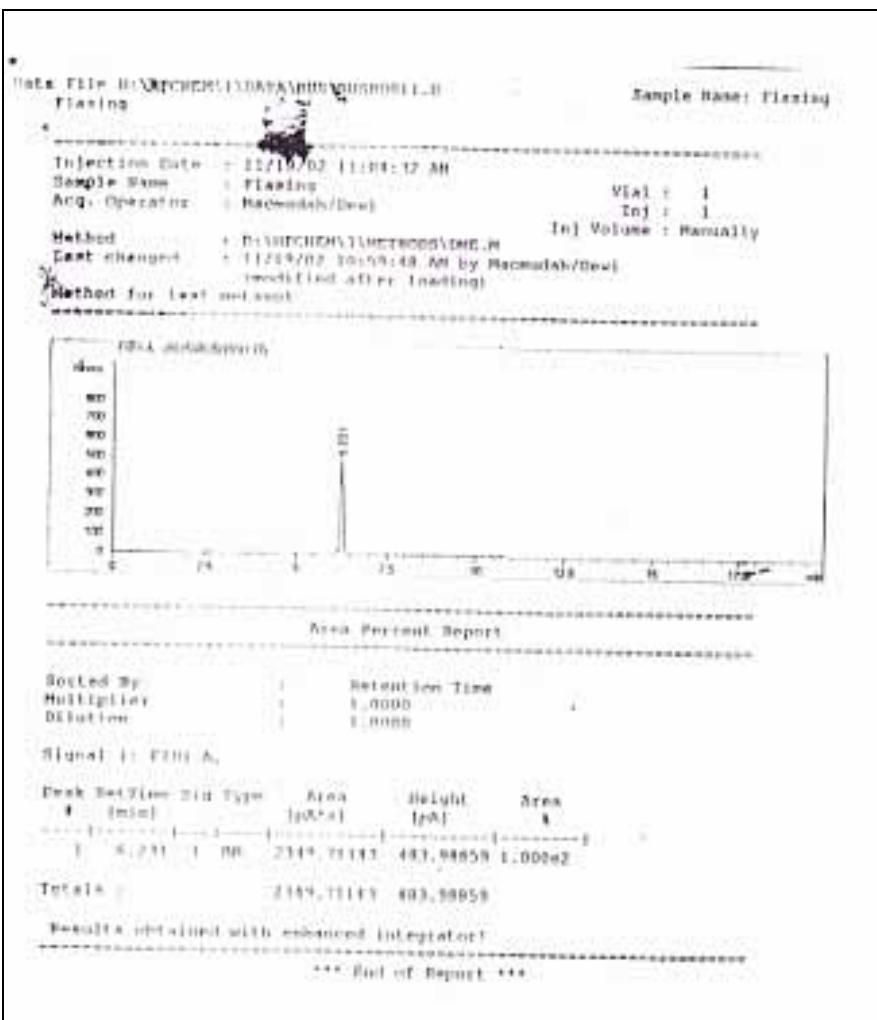
7. Menekan tombol "start" pada GC.
8. Bila sesuai dengan waktu dan suhu yang sudah di setting pada program, maka "peak" akan muncul di layar monitor sesuai dengan data yang diinginkan.
9. Data hasil yang kurang sesuai dengan yang dikehendaki, dapat diulangi lagi dengan merubah pengaturan waktunya.

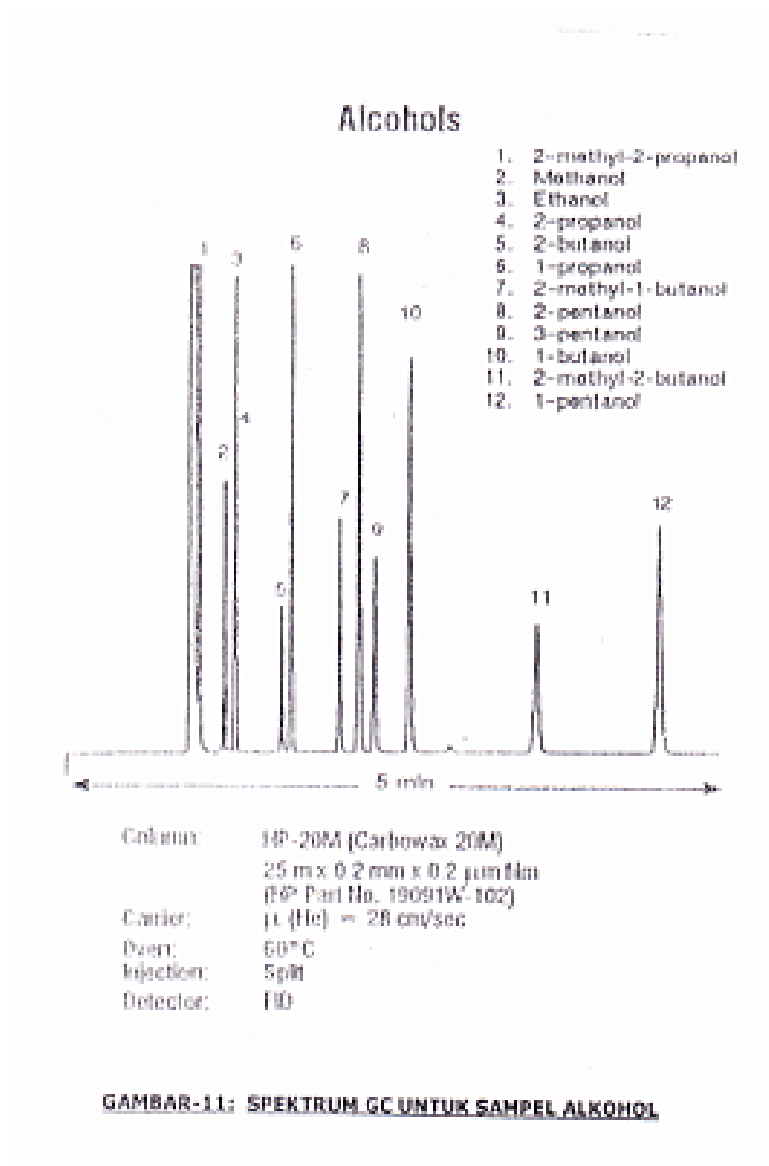
### 3.7 Contoh Analisa

Contoh *print out* hasil pengukuran GC larutan metanol 10% sebanyak 0,2 mikron disajikan berikut. Dari report diatas nampak hanya ada satu peak (untuk metanol) dengan *ret time* 6,231 menit dan area 2349,71143 satuan luas, sementara air tidak terdeteksi (karena detector yang digunakan adalah FID). Akibatnya area total sama engan area peak methanol, seolah konsentrasi methanol 100%, padahal diketahui konsentrasinya 10%.

Jika suatu contoh larutan sebanyak 0,2 mikron diuji dangan instrumen GC lantas memberikan *peak* dengan *ret time* 6,23 and *area peak* tersebut sebesar 100 satuan dan *area* total 1000 satuan laus, maka dapat disimpulkan bahwa dan larutan campuran tersebut mengandung komponen methanol dengan konsentrasi  $(100/1000) \times 100\% = 10\%$ .

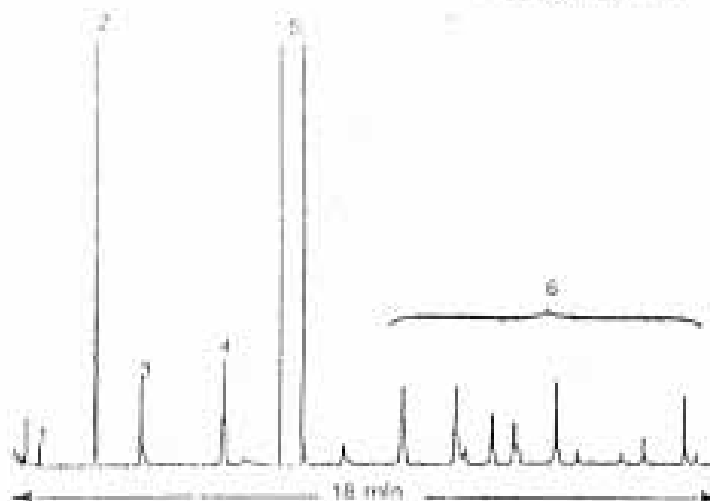
Berikut ini lampirkan contoh spectrum hasil analisis GC untuk sample alcohol, polimer, pertisida, dan urine (Mulja dan Achmad, 1992)





## Polymer Residues by Headspace

1. Benzene
2. Toluene
3. Maleic anhydride
4. Ethylbenzene
5. Styrene
6. C<sub>8</sub> Aromatics



Column: FONA (Cross-Linked Methyl Silicone)  
50 m x 0.2 mm x 0.5  $\mu$ m film  
(W Part No. 190915-001)

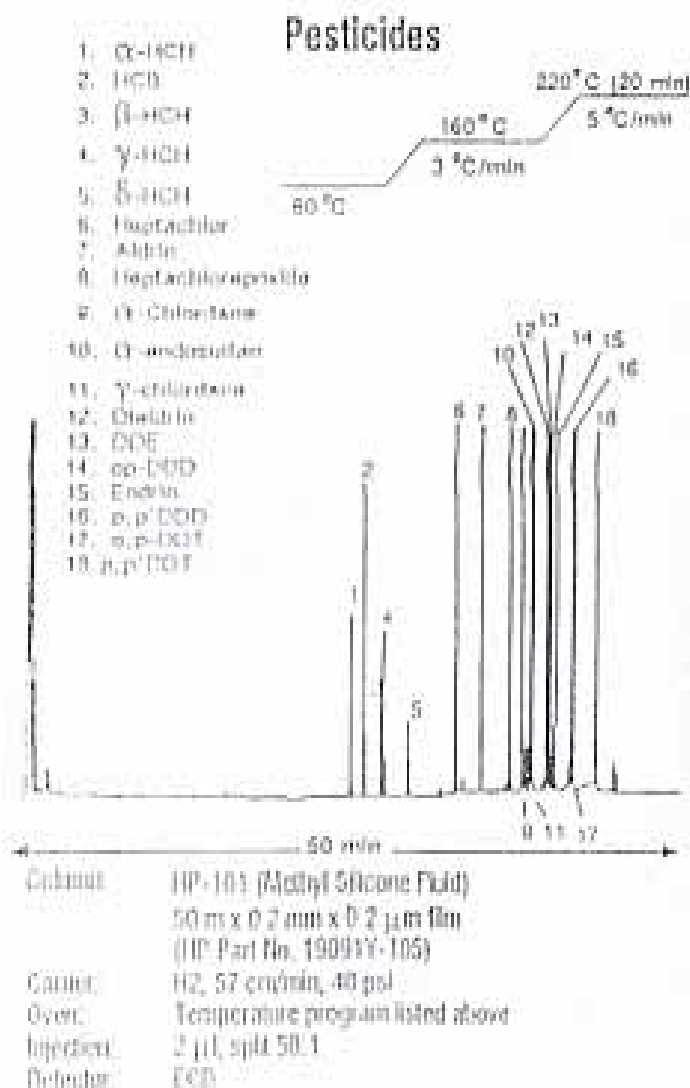
Carrier:  $\mu$  (He) = 20 cm/sec

Oven: Information not available

Injection: Split 20:1

Detector: Mass selective

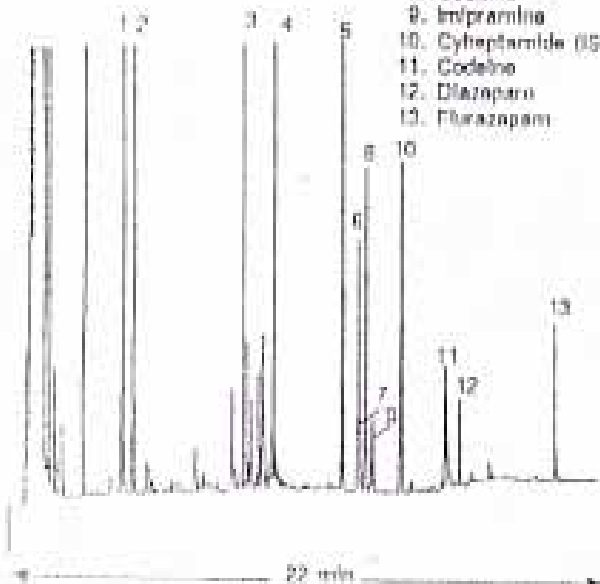
Pub. No. 43-5054-258



## Urine Drug Screen

45°C (1.5 min) → 6°C/min → 300°C

1. Amphetamine
2. Methamphetamine
3. Meprobamate
4. Phenacetylmide (P.C.P.)
5. Methadone
6. Propoxyphene
7. Amitriptyline
8. Cocaine
9. Imipramine
10. Cyheptamide (STD)
11. Codeine
12. Diazepam
13. Flurazepam



Column: Ultra 2 (Cross-Linked 5% Phenyl Methyl Silicone)  
 50 m x 0.32 mm x 0.52 µm film  
 (HP Part No. 10091B-115)  
 Carrier:  $\mu$  (H<sub>2</sub>) ~ 70 cm/sec  
 Oven: Temperature program listed above  
 Inlet: 1 µL splitless  
 Detector: FID



### 3.8 Latihan Soal

Berilah tanda silang pada huruf B jika pernyataan di bawah ini Benar dan huruf S jika pernyataan Salah.

- 1). B - S Kromatografi gas adalah suatu teknik analisis yang didasarkan pada pemisahan fisik zat organik atau anorganik yang stabil pada pemanasan dan mudah diadsorpsi (diapakan).
- 2). B - S *Van Deemter* mengemukakan suatu persamaan reaksi antara JSPT terhadap laju aliran fase diam.
- 3). B - S Yang banyak dipakai sebagai gas pembawa pada kromatografi gas adalah Helium, Argon, Nitrogen atau campuran Argon dan Metana.
- 4). B - S Harga resolusi (R) sangat bervariasi dan dua komponen yang mempunyai harga  $R=0-1,5$  dikatakan dua kromatogram dari dua komponen tersebut terpisah 98-99,7%.
- 5). B - S Yang terpenting dari gerbang suntik adalah program temperatur pada gerbang suntik, umumnya temperatur diatur  $50^{\circ}\text{C}$  di atas titik didih komponen yang dianalisis.
- 6). B - S *Detector destruktif* adalah detektor yang menyebabkan perubahan terhadap non struktur molekul sampel yang dianalisis, baik karena pembakaran atau karena pemboman elektron terhadap molekul sampel yang dianalisis.
- 7). B - S Pengaturan thermometer kolom pada kromatografi gas sangat penting, sebab pemisahan fisik komponen-komponen terjadi di dalam kolom yang sangat dipengaruhi oleh temperatur di dalam oven.
- 8). B - S Pemisahan oleh kolom kromatografi gas terhadap komponen-komponen sampel akan lebih baik dibandingkan dengan cara kromatografi lainnya, salah satu sebab adalah lebih pendeknya kolom kromatografi gas.

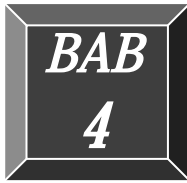
- 9). B - S Detektor pada kromatografi merupakan suatu sensor elektronik yang berfungsi mengubah signal dari gas pembawa dan komponen-komponen di dalamnya menjadi signal elektronik.
- 10). B - S Sample berbentuk gas yang tidak memungkinkan untuk langsung disuntikkan ke dalam gerbang suntik. Sample tersebut masih perlu diproses secara bertingkat dan lama agar dapat disuntikkan ke dalam gerbang suntik, contoh: penentuan alkohol dalam darah, atau penentuan adanya cemaran dalam air.

Lingkarilah a, b, c, d pada jawaban yang saudara anggap paling benar.

- 1). Volume larutan sampel yang disuntikkan dalam kolom, jangkauan kadar komponen yang dianalisis sampai batas ppb (*parts per billion*) adalah : a. bervariasi 0,01  $\mu$ l untuk kolom kapiler atau 1-20  $\mu$ l untuk kolom terpacking, b. bervariasi 0,01  $\mu$ l untuk kolom kapiler atau 1-25  $\mu$ l untuk kolom terpacking, c. I bervariasi 0,01  $\mu$ l untuk kolom kapiler atau 1-30  $\mu$ l untuk kolom terpacking, d. bervariasi 0,05  $\mu$ l untuk kolom kapiler atau 1-20  $\mu$ l untuk kolom terpacking
- 2). *Programmed temperature* adalah temperatur yang diatur naik secara teratur selama rentang waktu analisis : a. teratur 30-160°C selama 30 menit, b. teratur 30-180°C selama 35 menit, c. teratur 30-175°C selama 25 menit, d. teratur 25-175°C selama 25 menit.
- 3). Detektor digolongkan menjadi tiga berdasarkan tanggap secara umum terhadap sampel, yaitu : detektor yang bersifat universal, Detektor yang bersifat selektif dan : a. destruktif, b. sangat destruktif, c. sangat selektif, d. sangat universal,.
- 4). Secara garis besar, *head space* dapat difungsikan kepada sampel yang berada dalam matriks yang tidak mungkin dimasukkan ke dalam gerbang suntik dengan cara penyuntikan karena sample dalam bentuk padat, sangat kental, atau bersifat korosif, contoh: tanah, plastik, atau minyak. : a. tanah, kertas, atau minyak, b.

- humus, plastik, atau minyak, c. tanah, plastik, atau mentega, d. tanah, plastik, atau minyak.
- 5). Untuk KGC dipakai lapisan tipis pada padatan pendukung dengan ketebalan 1-10  $\mu\text{m}$  dan maksimum 10% fase diam cair dari padatan pendukung, pemilihan fase diam cair didasarkan atas : a. tidak mudah menguap, b. tidak stabil pada pemanasan, c. mulus, d. tetapan fisik tidak diketahui.





## BAB 4

---

# BOMB KALORIMETER

### **Pokok Bahasan :**

Dalam bab ini dibahas tentang pentingnya bomb kalorimeter berkaitan dengan pengukuran besaran energi suatu materi, besaran-besaran energi mencakup sifat-sifat termodinamika sistem seperti entalpi, energi dalam, kalor spesifik atau nilai kalor.

Jenis alat kalorimeter aliran yang biasa digunakan dalam eksperimen disebut *Junkers Calorimeter* (Kalorimeter Junker). Jenis alat kalorimeter non-aliran yang telah lazim adalah bomb kalorimeter, digunakan untuk penentuan nilai kalor bahan bakar padat dan cair. Prosedur kerja bomb kalorimeter dan mengaplikasikan dalam contoh analisa.

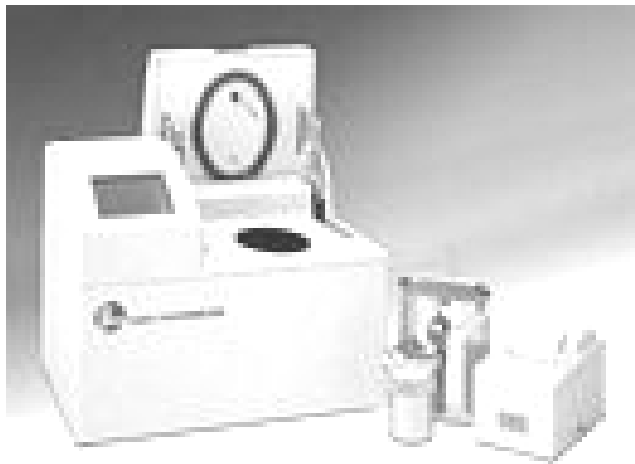
### **Tujuan Instruksional :**

1. Pembaca diharapkan memahami pengertian tentang bomb kalorimeter.
2. Pembaca diharapkan memahami pengertian tentang jenis alat kalorimeter aliran.
3. Pembaca diharapkan memahami pengertian tentang jenis alat kalorimeter non-aliran.

4. Pembaca diharapkan mampu menjalankan prosedur kerja bomb kalorimeter.
5. Pembaca diharapkan memahami contoh analisa bomb kalorimeter.

#### **4.1 Pendahuluan**

Masalah bomb kalorimeter berkaitan dengan pengukuran besaran energi suatu materi. Besaran-besaran energi mencakup sifat-sifat termodinamika sistem seperti entalpi, energi dalam, kalor spesifik atau nilai kalor. Alat ukur kalor – bergantung dari zatnya – terdiri dua jenis yaitu alat kalorimeter aliran yang digunakan untuk mengukur nilai kalor bahan bakar gas atau cair dan alat kalorimeter non-aliran yang digunakan untuk mengukur nilai kalor bahan bakar padat atau cair. Nilai kalor biasanya dinyatakan dalam kalori/gram atau Btu/Lb. Bomb kalorimeter termasuk tipe kalorimeter non aliran.



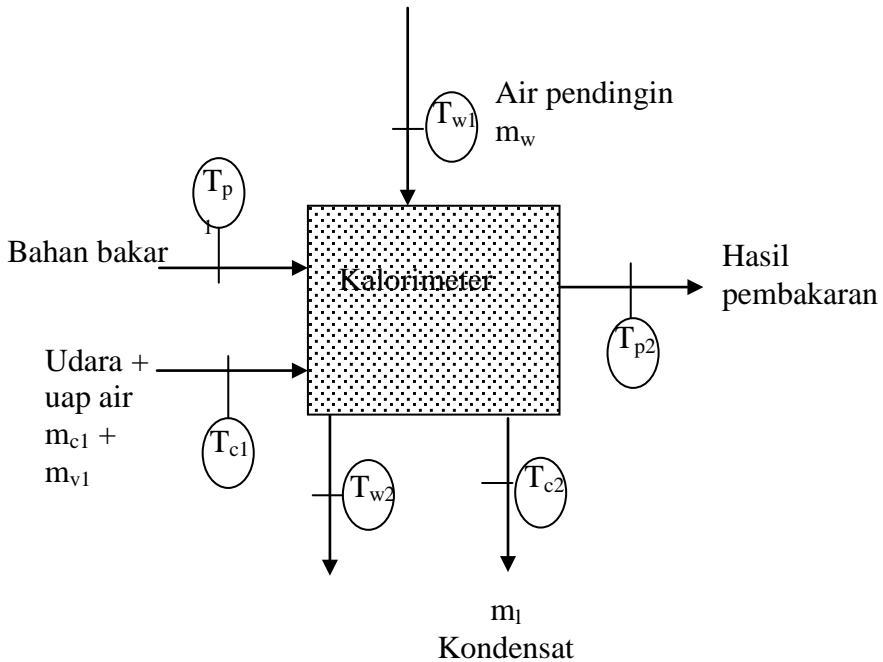
Gambar 4.1 Alat Instrumentasi Bomb Kalorimeter

## 4.2 Kalorimeter Aliran Bomb Kalorimeter

Jenis alat bomb kalorimeter aliran yang biasa digunakan dalam eksperimen disebut *Junkers Calorimeter* (Kalorimeter Junker) seperti skema Gambar 4.2. Bahan bakar gas dibakar di dalam kalorimeter Junker itu, dan kalornya dialirkan ke air pendingin. Laju aliran air ditentukan dengan menimbanginya, sedang suhu air masuk dan keluar diukur dengan termometer presisi raksa dalam gelas. Hasil pembakaran didinginkan hingga suhunya cukup rendah dan uap airnya mengembun. Kondensatnya dikumpulkan dalam tabung ukur seperti pada gambar. Laju aliran gas biasanya diukur dengan *positive displacement flowmeter*.

Skema alir *Junker calorimeter* terlihat pada Gambar 4.2. Semua arus yang masuk rangkaian diberi subskrip 1, sedang arus yang keluar dari rangkaian itu diberi tanda subskrip 2. Bahan bakar dan udara dibakar di dalam *calorimeter*, dan sebagai besar kalor pembakaran diserap oleh air pendingin. Pengukuran yang perlu dibuat dalam eksperimen ini ialah suhu air pendingin masuk dan keluar  $T_{w1}$  dan  $T_{w2}$ , laju aliran massa bahan bakar  $m_f$ , laju aliran massa air pendingin  $m_w$ , suhu kondensat  $T_{c2}$ , suhu bahan bakar dan udara masuk  $T_{f1}$  dan  $T_{a1}$ , dan kelembaban relatif udara masuk  $\phi_1$ , di samping itu dilakukan pula analisa hasil pembakaran untuk menentukan kandungan oksigen, karbon dioksida, dan karbon monoksida.

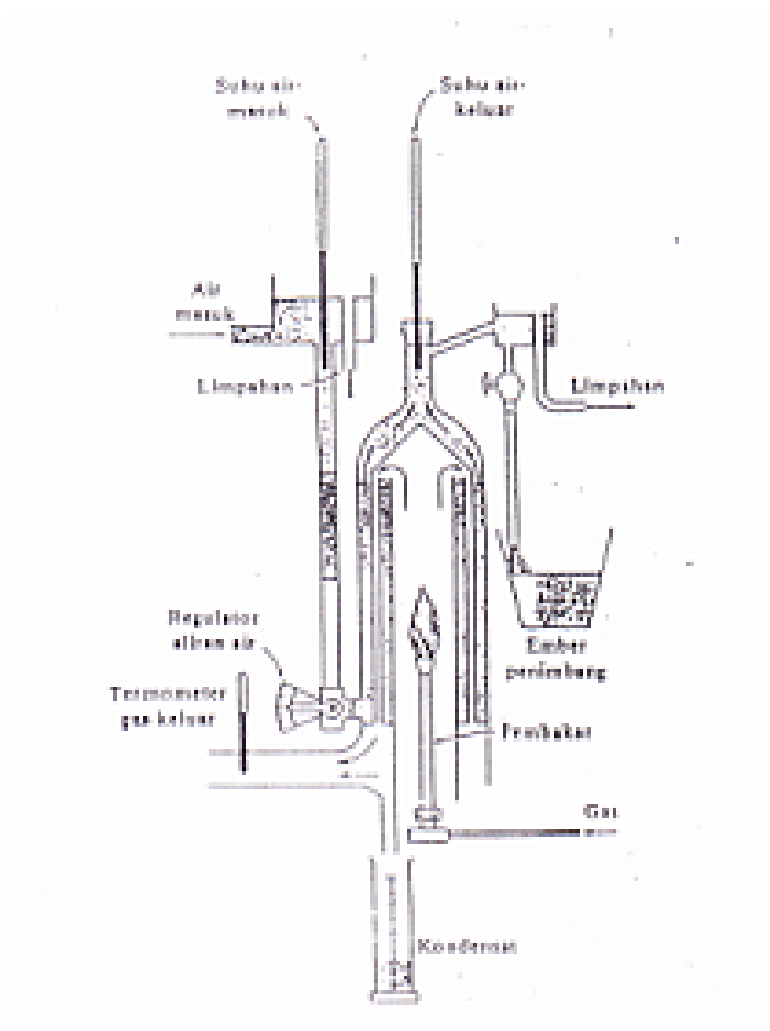
Berdasarkan data-data ini, neraca massa dan neraca energi dapat dilakukan untuk menghitung nilai kalor bahan bakar tersebut. Uraian lebih detail tentang contoh perhitungan dan demikian juga



Gambar 4.2 Skema alir Junker Calorimeter

Prosedurnya diharapkan para pembaca merujuk pustaka by J.P. Holmen dan Shoop-Tuve. Pada makalah ini hanya dibahas prosedur dan contoh analisis kalor menggunakan jenis kalorimeter non-aliran (Bomb kalorimeter).





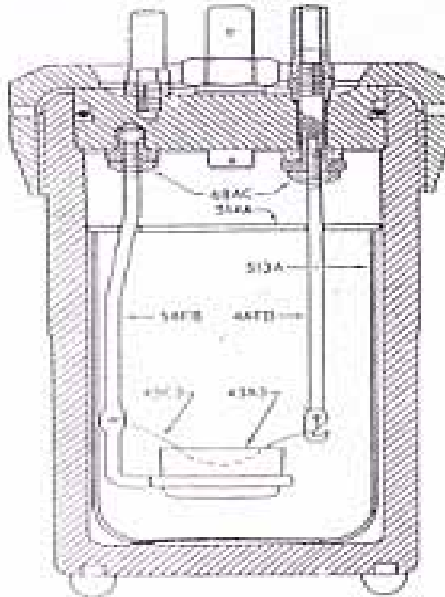
Gambar 4.3 Skema alat kalorimeter aliran Junker Calorimeter

### 4.3 Kalorimeter Non-Aliran

Jenis alat kalorimeter non-aliran yang telah lazim adalah bomb kalorimeter, digunakan untuk untuk penentuan nilai kalor bahan bakar padat dan cair. Berbeda dengan jenis kalorimeter aliran, pengukuran

disini dilakukan pada kondisi volum konstan, tanpa aliran, seperti pada Gambar 4.4.

Contoh bahan bakar yang diukur dimasukkan ke dalam bejana logam yang kemudian diisi dengan oksigen pada tekanan tinggi. Bom ditempatkan di dalam bejana berisi air dan bahan bakar dinyalakan dengan sambungan listrik dari luar. Suhu air diukur sebagai fungsi waktu setelah penyalan, dan dari pengetahuan tentang massa air di dalam sistem itu, massa dan kalor spesifik bejana, kurva pemanasan dan pendinginan transien, maka energi yang dilepaskan dalam pembakaran itu dapat ditentukan. Keseragaman suhu air di sekeliling bom dijaga dengan suatu pengaduk. Dalam hal-hal tertentu diberikan pemanasan dari luar melalui selubung air untuk menjaga supaya suhu seragam, sedang dalam hal-hal lain selubung itu dibiarkan kosong untuk menjaga kondisi yang mendekati adiabatik dalam bejana air sebelah dalam.



Gambar 4.4 Skema Alat Kalorimeter Non Aliran Bomb Kalorimeter

#### 4.4 Prosedur Kerja Bomb Kalorimeter

Berikut ini disajikan prosedur kerja Bom Calorimeter type : **"1261 Isoperibol Bomb Calorimeter"** yang ada di *laboratorium Pengolahan Air Industri Jurusan Teknik Kimia*, Fakultas Teknologi Industri, Institut Teknologi Sepuluh Nopember, ITS-Surabaya. Pada alat ini nilai kalori pembakaran dihitung berdasarkan persamaan :

$$H_c = \frac{W.T - e_1 - e_2 - e_3}{m} \dots\dots\dots (4.1)$$

Dimana  $H_c$ =gross heat pembakaran,  $T$ =kenaikan suhu,  $W$ =energi ekivalen dari kalorimeter yang digunakan,  $e_1$ =panas hasil pembakaran nitrogen,  $e_2$ =panas hasil pembakaran sulfur membentuk  $SO_3$  dan asam sulfat,  $e_3$ =panas hasil pembakaran kawat dan  $m$ =massa sample.

1. Hidupkan bomb calorimeter (ON) dan tekan tombol F1 untuk mengaktifkan pompa, pemanas dan mengalirkan air pendingin (dibutuhkan waktu sekitar 20 menit untuk menstabilkan suhu jaket, ditandai lampu control telah menyala)
2. Ditimbang dengan teliti sejumlah sample (sesuai kapasitas mangkok bomb calorimeter) yang akan diukur nilai kalornya
3. Masukkan sample tersebut ke dalam mangkok bomb calorimeter
4. Hubungkan seutas kawat dengan panjang tertentu antara kedua ujung katoda/anoda dengan sample (perhatikan gambar-4.4)
5. Masukkan mangkok yang berisi sample tersebut ke dalam silinder aluminium dan tutup rapat
6. Alirkan gas ( $N_2$ ) ke dalam silinder tersebut hingga penuh (pada tekanan tertentu), alat ini akan bekerja secara otomatis
7. Masukkan slinder yang berisi sample tersebut ke dalam bak bomb kalorimeter yang sebelumnya telah diisi air suling 2 liter (2000 gram), lalu tutup dengan rapat

8. Inputkan data-data berupa berat sample dan panjang (massa) kawat
9. Pembakaran dimulai dengan menekan tombol star hingga beberapa saat (sekitar 20 menit)
10. Setelah pembakaran sempurna, alat akan secara otomatis memberikan *preliminary report* yang dapat diprint out melalui komputer yang telah disiapkan
11. Buka penutup bak, keluarkan slinder sampel dan keluarkan mangkok sampel dari slinder
12. Ukur sisa kawat yang terlilit di ujung katoda/anoda yang tidak terbakar
13. Residu yang kemungkinan mengandung asam di dalam slinder dikumpulkan dan dimasukkan ke dalam erlenmeyer (gunakan pembilas air suling) untuk kemudian dititrsi menggunakan natrium karbonat 0,0709 N ( $3,76 \text{ gr Na}_2\text{CO}_3$  dilarutkan dalam 1 liter air suling). Gunakan indicator metil-orange. Bisa juga dititrasi menggunakan larutan basa NaOH atau KOH.
14. Inputkan data-data panjang sisa kawat dan konsentrasi asam hasil titrasi, maka sesaat kemudian secara otomatis alat bomb kalorimeter akan memberikan *final report* berupa hasil akhir sebagai hasil koreksi, yang dapat diprint out melalui printer yang telah disiapkan
15. Akhiri penggunaan alat dengan menekan tombol off (untuk memutuskan arus listrik)

#### 4.5 Contoh Analisa

Contoh print out *preliminary report* dan *final report* (atas seijin Kepala Laboratorium Pengolahan Air Industri, Teknik Kimia FTI ITS), adalah sebagai berikut :

Tabel 4.1. Calorimetry preliminary report dan final report

CALORIMETRY PRELIMINARY REPORT			
02/05/01	09:46:14	DETERMINATION	
SAMPEL ID	58	CAL ID	1
WEIGHT	0.5144	FUSE	15
ACID	10	SULFUR	0.00
INT. TEMP.	25.4908	TEMP. RISE	2.37298
SPIKE WGHT.		EE VALUE	2403.12
GROSS HEAT	10999.3	CAL/G	
DYNAMIC MODE			
CALORIMETRY FINAL REPORT			
02/05/01	09:46:14	DETERMINATION	
SAMPEL ID	58	CAL ID	1
WEIGHT	0.5144	FUSE	9
ACID	10	SULFUR	0.00
INT. TEMP.	25.4908	TEMP. RISE	2.37298
SPIKE WGHT.		EE VALUE	2403.12
GROSS HEAT	11033.9	CAL/G	
DYNAMIC MODE			

Catatan :

Berdasarkan contoh print out hasil pengukuran nilai kalor (gross heat) diatas diberikan dua jenis laporan:

- Preliminary report* : laporan awal yang memberikan nilai kalori dari semua elemen yang terbakar dalam bomb, yaitu elemen sampel itu sendiri, elemen kawat sebagai penghubung arus listrik ke sampel dan elemen sulfur yang terbakar dan terlarut menjadi asam.  
Hasilnya :  
GROSS HEAT      10999.3 CAL/G

- b. *Final report* : Laporan akhir setelah dikoreksi terhadap kalor kawat yang terbakar dan kalor asam yang terbentuk, sehingga disini hanya tercatat nilai kalor sampel yang di analisis. Hasilnya :

GROSS HEAT            11033.9 CAL/G

Besar nilai koreksi tersebut diatas :

$$[ (11033,9 - 10999,3) ] / [11033,9] \times 100\% = 0,31\%$$

Nilai kesalahan (koreksian) ini cukup kecil, dalam keperluan praktis terhadap sample tertentu (seperti batubara) dapat diabaikan.

#### 4.6 Latihan Soal

Berilah tanda silang pada huruf B jika pernyataan di bawah ini Benar dan huruf S jika pernyataan Salah

- 1). B - S Jenis alat bomb kalorimeter aliran yang biasa digunakan dalam eksperimen disebut *Junkers Calorimeter* .
- 2). B - S Nilai kalor biasanya dinyatakan dalam kalori/liter atau Btu/cuft.
- 3). B - S Jenis alat kalorimeter non-aliran yang telah lazim adalah bomb kalorimeter, digunakan untuk untuk penentuan nilai kalor bahan bakar padat dan cair.
- 4). B - S Setelah pembakaran sempurna, alat akan secara otomatis memberikan *elementery report* yang dapat diprint out melalui komputer yang telah disiapkan.
- 5). B - S *Preliminary report* : laporan awal yang memberikan nilai kalori dari semua elemen yang terbakar dalam bomb, yaitu elemen sampel itu sendiri, elemen kawat sebagai penghubung arus listrik ke sampel dan elemen sulfur yang terbakar dan terlarut menjadi asam.
- 6). B - S Laju aliran air ditentukan dengan menimbanginya, sedang suhu air masuk dan keluar diukur dengan termometer presisi thermometer dalam gelas.

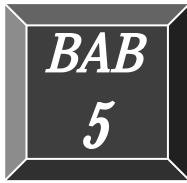
- 7). B - S     Alat ukur kalor – bergantung dari zatnya – terdiri dua jenis yaitu alat kalorimeter aliran yang digunakan untuk mengukur nilai kalor bahan bakar gas atau cair dan alat kalorimeter non-aliran yang digunakan untuk mengukur nilai kalor bahan bakar padat atau cair.
- 8). B - S     Alirkan gas ( $H_2$ ) ke dalam silinder tersebut hingga penuh (pada tekanan tertentu), alat ini akan bekerja secara otomatis.
- 9). B - S     Contoh bahan bakar yang diukur dimasukkan ke dalam bejana logam yang kemudian diisi dengan oksigen pada tekanan tinggi. Bom ditempatkan di dalam bejana berisi air dan bahan bakar dinyalakan dengan sambungan listrik dari luar.
- 10). B - S    Berdasarkan data-data yang diperoleh maka neraca massa dan neraca energi dapat dilakukan untuk menghitung nilai kalor bahan bakar dan berat bahan bakar yang digunakan.

Lingkarilah a, b, c, d pada jawaban yang saudara anggap paling benar.

- 1). Inputkan data-data panjang sisa kawat dan konsentrasi asam hasil titrasi, maka sesaat kemudian secara otomatis alat bomb kalorimeter akan memberikan apa dalam hasil akhir sebagai hasil koreksi, yang dapat diprint out melalui printer yang telah disiapkan  
: a. *final report*, b. *end report*, c. *presisi report*, d. *start report*.
- 2). Keseragaman suhu air di sekeliling bom dijaga dengan suatu pengaduk, dalam hal-hal tertentu diberikan pemanasan dari luar melalui selubung air untuk menjaga supaya suhu seragam, sedang dalam hal-hal lain selubung itu dibiarkan kosong untuk menjaga kondisi yang mendekati apa! : a. atmosferik, b. adiabatik, c. volumetrik, d. atmosferik dan adiabatik.

- 3). Hasil pembakaran didinginkan hingga suhunya cukup rendah dan uap airnya mengembun kemudian kondensatnya dikumpulkan dalam: a. gelas ukur, b. erlenmeyer, c. tabung ukur, d. beaker glass.
- 4). Bomb kalorimeter hidup (ON) dan tekan tombol F1 untuk mengaktifkan pompa, pemanas dan mengalirkan air pendingin (dibutuhkan waktu sekitar berapa menit untuk menstabilkan suhu jaket, ditandai lampu control telah menyala)  
: a. 60 menit; b. 40 menit, c. 10 menit, d. 20 menit.
- 5). Alat kalorimeter aliran untuk mengukur nilai kalor bahan bakar gas atau cair sedangkan alat kalorimeter non-aliran digunakan untuk mengukur nilai kalor bahan bakar apa! : a. padat atau cair, b. padat atau gas, c. gas atau cair, d. cair.





## **BAB** **5**

---

# MONOSORB

### **Pokok Bahasan :**

Dalam bab ini dibahas tentang alat monosorb, untuk mengukur kuantitas suatu gas dengan cara adsorpsi pada permukaan padat, yang didasarkan atas perubahan konduktivitas panas pada campuran adsorbent yang mengalir dan gas inert pembawa, biasanya menggunakan nitrogen dan helium.

Teori yang digunakan untuk prosedur kerja monosorb didasarkan pada persamaan monosorb. Turunan, batas-batas, dan asumsi-asumsi pada teori monosorb diuraikan secara lengkap dalam berbagai buku teks kimia modern. Luas permukaan suatu padatan dapat ditentukan dengan beberapa cara, salah satu diantaranya adalah secara adsorpsi. Prosedur kerja monosorb dan mampu mengaplikasikan dalam contoh analisa monosorb.

### **Tujuan Instruksional :**

1. Pembaca diharapkan memahami pengertian tentang alat monosorb.
2. Pembaca diharapkan memahami pengertian tentang teori monosorb
3. Pembaca diharapkan memahami pengertian tentang Luas permukaan suatu padatan secara adsorpsi.
4. Pembaca diharapkan mampu menjalankan prosedur kerja monosorb.
5. Pembaca diharapkan memahami contoh analisa monosorb.

## **5.1 Pendahuluan**

Alat MONOSORB mengukur kuantitas suatu gas dengan cara adsorpsi pada permukaan padat, yang didasarkan atas perubahan konduktivitas panas pada campuran adsorbent yang mengalir dan gas inert pembawa, biasanya menggunakan nitrogen dan helium. Konsentrasi yang dianjurkan adalah 30% mol nitrogen.



Gambar 5.1 Alat Instrumentasi Monosorb

## 5.2 Teori Dasar Monosorb

Teori yang digunakan untuk prosedur kerja monosorb didasarkan pada persamaan BET. Turunan, batas-batas, dan asumsi-asumsi pada teori BET diuraikan secara lengkap dalam berbagai buku teks kimia modern.

Persamaan monosorb dapat diturunkan sebagai berikut:

$$\frac{1}{X \left[ \left( \frac{P_o}{P} \right) - 1 \right]} = \frac{1}{X_m \cdot C} - \frac{C-1}{X_m \cdot C} \frac{P}{P_o} \dots\dots\dots (5.1)$$

Dimana :

- P = tekanan parsial adsorbate
- Po = tekanan uap jenuh kesetimbangan adsorbate pada temperature dingin
- X = berat adsorbate pada tekanan relative (P/Po)
- Xm = berat adsorbate yang disarankan untuk menutup permukaan dengan lapisan satu molekul
- C = suatu konstanta yang merupakan fungsi interaksi energi antara adsorbate dan adsorben

Plot antara  $\frac{1}{X} \left[ \left( \frac{P}{P_o} \right) - 1 \right]$  vs  $\frac{P}{P_o}$  menghasillkan garis lurus dengan

sebuah slope  $(C-1)/(X_m \cdot C)$  dan sebuah garis potong dari  $1/(X_m \cdot C)$ . Berat adsorbate terhadap permukaan pada satu monilayer (lapisan tunggal) yang disimbolkan dengan X memberikan persamaan sebagai berikut.

$$X_m = \frac{1}{\text{slope} + \text{garis potong}} \dots\dots\dots (5.2)$$

Dimana :

$$\text{Slope dari plot BET} = \frac{C-1}{X_m C} \text{ dan garis potong dari plot BET} = \frac{1}{X_m C}$$

Secara eksperimen, pada umumnya permukaan yang diberikan dari hasil plot BET dengan garis potongnya hanya sedikit persentase dari harga korespondensi slope. Jika garis potong yang berbentuk itu tidak diperhatikan/diabaikan terhadap slope dan dihilangkan, maka persamaan (5.1) menjadi:

$$\frac{1}{X \left[ \left( \frac{P_o}{P} \right) - 1 \right]} = \frac{C-1}{X_m \cdot C} \frac{P}{P_o} \dots\dots\dots (5.3)$$

Penjabaran ruas kanan persamaan (5.3) di atas memberikan persamaan (5.4) :

$$\frac{C-1}{X_m \cdot C} \frac{P}{P_o} = \left[ \frac{1}{X_m} \frac{P}{P_o} \right] - \left[ \frac{1}{X_m C} \frac{P}{P_o} \right] \dots\dots\dots (5.4)$$

Bila garis potong  $\frac{1}{X_m C}$  diasumsikan sama dengan 0, maka persamaan

(5.4) menjadi

$$\frac{1}{X \left[ \left( \frac{P_o}{P} \right) - 1 \right]} = \frac{1}{X_m} \frac{P}{P_o} \dots\dots\dots (5.5)$$

dan

$$X_m = X \left[ 1 - \left( \frac{P}{P_o} \right) \right] \dots\dots\dots (5.6)$$

Dari persamaan gas ideal :

$$X = \frac{\bar{P}VM}{RT} \dots\dots\dots (5.7)$$

Dimana :

- $\bar{P}$  = tekanan rata-rata
- V = volume gas yang di adsorpsi dan di desorpsi
- M = berat molekul adsorbate
- R = konstanta gas umum
- T = temperature rata-rata

Subtitusi X ke persamaan (5.6) menghasilkan

$$X = \frac{\bar{P}VM}{RT} \left( 1 - \frac{P}{P_o} \right) \dots\dots\dots (5.8)$$

Total luas permukaan sample dapat ditentukan dari  $X_m$ , yaitu

$$S_t = \frac{X_m NA_{cs}}{M} m^2 \dots\dots\dots (5.9)$$

Dimana:

- $S_t$  = luas total dari semua molekul adsorbate dalam sebuah lapisan tunggal (monolayer) atau luas total permukaan sample
- N = Bilangan Avogadro
- M = berat molekul adsorbate
- $A_{cs}$  = luas adsorbate cross sectional

Substitusi persamaan (5.8) ke persamaan (5.9) dengan pengaturan kembali batas-batasnya memberikan persamaan berikut:

$$St = \frac{\bar{P}VNA_{cs}}{RT} \left( 1 - \frac{P}{P_o} \right) \dots\dots\dots (5.10)$$

Tabel 5.1 berikut memberikan beberapa harga yang biasanya digunakan pada luas adsorbate *cross area*,  $A_{cs}$

Tabel 5.1. Harga yang digunakan pada luas adsorbate *cross area*,  $A_{cs}$

Adsorbate	$A_{cs} (m^2 \times 10^{-20})$	Referensi
Nitrogen	16,2	4
Krypton	20,5	5
Argon	14,2	6
Xenon	25,0	7
Oksigen	14,0	8
Etane	20,5	9
Butane	46,9	10

Bila menggunakan Nitrogen sebagai adsorbate pada suhu 295 K (22°C) dan tekanan 1,0 atm, maka persamaan (5.10) menjadi:

$$S_t = V \left( 1 - \frac{P}{P_o} \right) 4,03 \dots\dots\dots (5.11)$$

MONOSORB dipakai dengan menggunakan sebuah tangkai untuk mensuplai adsorbate dengan tekanan fraksional 0,3. tekanan uap jenuh untuk adsorbate murni ( $P_o$ ), dalam hal ini adalah Nitrogen, menjadi sedikit lebih tinggi dibandingkan tekanan rata-rata karena zat impuritis

yang dipisahkan dalam pendingin nitrogen cair. Nilai  $P_o$  selalu diperoleh dalam 10-20 mmHg di atas tekanan rata-rata.

Dengan menggunakan harga 15 mmHg dan tekanan rata-rata diasumsikan 1,0 atm, maka tekanan relative dapat ditunjukkan dalam persamaan berikut:

$$\frac{P}{P_o} = \frac{0,3(760)}{775} = 0,294 \dots\dots\dots (5.12)$$

Persamaan (5.11) menjadi

$$S_t = 2,84(V)m^2 \dots\dots\dots (5.13)$$

Sehingga diperoleh sample dengan luas area 2,84 m<sup>2</sup> untuk setiap cm<sup>3</sup> gas yang adsorbsi.

MONOSORB di desain untuk memberikan data secara akurat dan memberikan perhitunga integrasi 2,84 untuk setiap cm<sup>3</sup> gas yang diadsorbsi dari permukaan sample pada saat sel bergerak dari tempatnya. Jika adsorbate lain yang digunakan selain Nitrogen, dalam memperoleh datanya, meskipun ada, akan tidak akurat atau tidak sesuai dengan luas permukaan.

### 5.3 Penentuan Luas Permukaan Secara Adsorbsi

Luas permukaan suatu padatan dapat ditentukan dengan beberapa cara, salah satu diantaranya adalah secara adsorbsi. Penentuan ini berdasarkan pada teori isotherm BET atau teori isotherm Langmuir. Teori BET biasanya digunakan pada adsorbsi dalam larutan. Untuk model adsorbsi yang mengikuti tipe Langmuir, berlaku persamaan ;

$$q = \frac{n^a}{n^a_{\max}} = \frac{bC}{1 + bC} \dots\dots\dots (5.14)$$

Atau dapat ditulis

$$\frac{C}{n^a} = \frac{1}{b} + \frac{1}{n_{\max}^a} C \quad \dots\dots\dots(5.15)$$

Penentuan luas permukaan dilakukan terlebih dahulu dengan menghitung harga  $n_{\max}^a$  dari aliran antara  $C/n^a$  dengan  $C$ . Luas permukaan spesifik dihitung dari persamaan :

$$\Sigma = n^a \max . N_o . S_o \quad \dots\dots\dots(5.16)$$

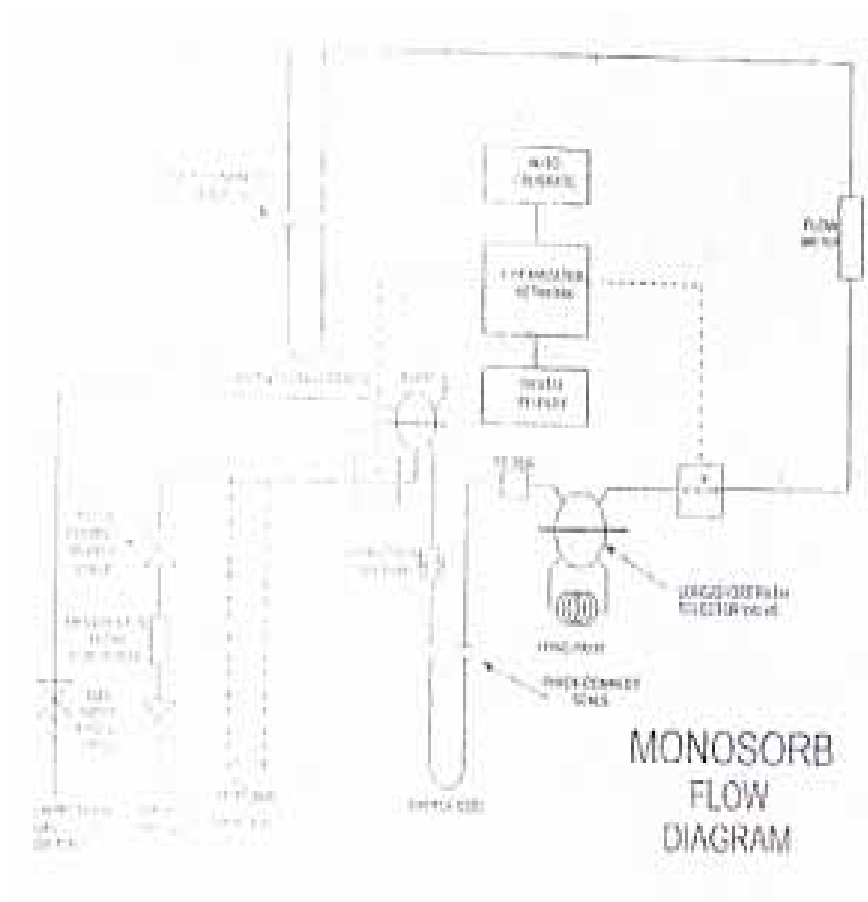
Dimana:  $\Sigma$  = luas permukaan spesifik  
 $N_o$  = bilangan Avogadro  
 $S_o$  = luas yang ditempati oleh suatu molekul adsorbat pada permukaan

Adsorbat yang sering dipilih untuk penentuan luas permukaan adalah zat warna, karena kemudahan analisisnya secara kalorimetri. Salah satu zat warna yang bisa digunakan adalah metilen biru, yang menurut penelitian Graham (1955) mempunyai luas molekuler 197 pada permukaan karbon Graphon.

## 5.4 Prosedur Kerja Monosorb

Rangkaian alat instrumen monosorb (BET) tipe Quantachrom Corporation Monosorb part No 05001 yang ada di labolatorium instrumentasi Jurusan Teknik Kimia FTI ITS sebagai berikut:





Gambar 5.2 Rangkaian alat instrumen monosorb (BET)

Adapun prosedur kerja secara ringkas sebagai berikut :

1. Memvakumkan BET system dengan menjalankan pompa vakum dan pompa difusi sehingga system yang vakum  $1 \times 10^{-40}$  tor.
2. Memakai N<sub>2</sub> jika keadaan vakum tercapai
3. Manimbang katalis (sample) sekitar 0,5 gram dan ditempatkan dalam rekator lalu BET dipanaskan sampai suhu 175°C

4. Reaktor direndam dalam  $N_2$  cair dan ketinggiannya dijaga selama pengambilan data.
5. Mengisi BET system dengan gas  $N_2$  sampai tekanan tertentu (tekanan manometer dicatat)

## 5.5 Contoh Analisa

### Contoh Hasil Yang Dikarakterisasi Dengan BET

Dari data yang diperoleh dengan jari-jari rata-rata pori =  $8,324E+0,0A$  dengan berdasar Tabel 5. 2 dari Gates didapat diameter pori =  $2,9 \times 5,9^\circ$  untuk 8 cincin, sedang  $6,7 \times 7,0A$  untuk 12 cincin sehingga jenis mordenit 12 cincin. Untuk volume pori dengan jari-jari  $8,1 A$  pada  $p/p_0 = 0,111260$  didapatkan :

- T method Micro pori =  $1,071E-0,3 \text{ cc/c}$
- MP method Micro pori =  $1,853E-0,5 \text{ cc/c}$

Luas permukaan untuk meso pori area didapatkan  $7,451E+0,0 \text{ m}_2/\text{gram}$

Tabel 5.2. Perbandingan kandungan unsur, molekul penyusun zeolit dan hasil kerangka yang terbentuk

No	Tipe	Satuan Sel	Si/Al	Sistem pori	Diameter
1	Zeolit 3A	$K_{12}(AlO_2 \text{ SiO}_2)_{12}$	0,9-1,0	3 D / 8 cincin	3,0 A
2	Zeolit 4A	$Na_{12}(AlO_2 \text{ SiO}_2)_{12}$	0,9-1,0	3 D / 8 cincin	3,8 A
3	Zeolit 5A	$Ca_6(AlO_2 \text{ SiO}_2)_{12}$	0,9-1,0	3 D / 8 cincin	4,2 A
4	Zeolit X	$Na_j[(AlO_2)_j (SiO_2)]_{142-j} ZH_2O$ $J = 48-76 ; Z = 260$	1,0-1,5	3 D / 12 cincin	8,1 A
5	Zeolit Y	$J = 77-96 ; Z = 260$	1,5-3,0	3 D / 12 cincin	8,1 A

6	ZSM-5	4TPA / (Na <sub>a</sub> SiO <sub>2</sub> ) <sub>96-a</sub> (AlO <sub>2</sub> ) <sub>a</sub> Z = H <sub>2</sub> O n<4; TPA dapat diganti oleh Na	~10	3 D / Sinsoidal 10 cincin	5,4 x 5,6 A 5,4 x 5,6 A
7	Zeolit L	K <sub>6</sub> Na <sub>3</sub> (Al <sub>9</sub> Si <sub>27</sub> O <sub>72</sub> ) 21 H <sub>2</sub> O	±3	3 D / 12 cincin	7,1 A
8	Mordenit	Na <sub>8</sub> (Al <sub>3</sub> SiO <sub>40</sub> O <sub>96</sub> ) <sub>24</sub> H <sub>2</sub> O	2-5	3 D / 8 cincin atau 12 cincin	2,9 x 5,7 A 6,7 x 7,0 A

Sumber: Gates, 1992; Ruthoven, 1988

### Karakterisasi dengan BET

Dari data BET pada hasil modifikasi zeolit yang melalui beberapa tahap sebelum proses impragnasi logam Ga didapatkan hasil yang mengecil, tetapi pada hasil setelah impragnasi dan kalsinasi III yang dilanjutkan dengan proses reduksi H<sub>2</sub> ada yang mengalami penurunan dan ada yang mengalami kenaikan yang bisa dilihat pada Tabel 5.3.

Dari Tabel 5.3 terjadi penurunan luas permukaan Micro dan meso pore, volume micro pore dan jari-jari pore rata-rata dari zeolit awal sampai proses kalsinasi II tapi mengalami kenaikan secara signifikan untuk luas permukaan micro dan meso pore, volume micro pore dan jari-jari rata-rata dari kalsinasi II sampai hasil akhir sehingga jelas terjadi pembentukan katalis baru.

Berikut ini dilampirkan print out hasil analisis BET dari lab RRK-KGA Jurusan TGP FT-UI Jakarta terhadap sample Zeolit Blitar sebelum dan sesudah kalsinasi

Tabel 5.3. Hasil BET dari zeolit blitar dan preparasi modifikasi zeolit Blitar menjadi Ga katalis

No	Jenis Analisa	Zeolit Blitar	Katalis dengan Kalsinasi II	Katalis dengan Kalsinasi III & Reduksi H <sub>2</sub>
1	Single Pount BET (m <sup>3</sup> /gr)	9,420E+00	4,878E-01	9,768E-01
2	Multi Pount BET (m <sup>3</sup> /gr)	9,331E+00	5,335E-01	9,838E-01
3	Langmuir surface area (m <sup>3</sup> /gr)	1,595E+01	1,042E+01	1,711E+00
4	Mesopore area (m <sup>3</sup> /gr)	7,451E+00	5,335E-01	9,020E-01
5	t method micro pore area (m <sup>3</sup> /gr)	1,880E+00	0,000E+00	8,181E-02
6	MP method micro pore area (m <sup>3</sup> /gr)	3,891E-02	7,992E-02	-
7	DR method micro pore area (m <sup>3</sup> /gr)	1,396E+01	7,741E-01	1,447E+00
8	T method micro pore volume (cc/c)	1,071E-03	0,000E+00	4,515E-05
9	MP method micro pore volume (cc/c)	1,071E-03	3,816E-05	-
10	Total pore volume dengan R = 8,1"A pada p/p <sub>o</sub> = 0,11260	3,884E-03	1,582E-04	3,884E-04
11	Average pore radius A"	8,324E+00	5,816E-05	7,795E-00

## LAMPIRAN-A

Date: 01/09/03

Page

Laboratorium BBE-EKA Jurusan TGP FTUI  
 Quantachrome Autosorb 1 Automated Gas Sorption System Report  
 ANYGAS Version 2.40

Sample ID..... Masikim 4  
 Sample Description..... Zeevit Filter  
 Comments.....  
 Gas Type..... Nitrogen  
 Cross-sec Area.. 16.2 Å<sup>2</sup>      Corr Factor.. 4.580E-05      Moise Wgt.. 28.0134  
 Sample Weight... 0.3134 g      P/Po Toler... 4      File Name.. MASIKIM4.  
 Analysis Time... 115.6 min      Equil Time... 3      Operator... Eka  
 Outgas Time.... 18.0 hrs      Outgas Temp.: 150 °C      Station #.. 4  
 End of Run..... Tue Apr 01 11:58:30

## AREA-VOLUME-PORE SIZE SUMMARY

## SURFACE AREA DATA

Single-Point BET.....	8.420E+00	m <sup>2</sup> /g
Multi-Point BET.....	9.311E+00	m <sup>2</sup> /g
Langmuir Surface Area.....	1.303E+01	m <sup>2</sup> /g
Beck Pore Area.....	7.451E+00	m <sup>2</sup> /g
* t-Method Micro Pore Area.....	1.080E+00	m <sup>2</sup> /g
* HP-Method Micro Pore Area.....	3.191E-03	m <sup>2</sup> /g
DR-Method Micro Pore Area.....	1.320E+01	m <sup>2</sup> /g

## PORE VOLUME DATA

Total Pore Volume for pores with Radius less than 9.3 Å at P/Po = 0.12209.....	3.894E-03	cc/g
* t-Method Micro Pore Volume.....	1.971E-03	cc/g
* HP-Method Micro Pore Volume.....	1.853E-05	cc/g

## PORE SIZE DATA

Average Pore Radius.....	8.324E+00	Å
* Note: HP and t-method values based on data points with t-Temp.		

## LAMPIRAN-B

Date: 04/10/02

Page

Laboratorium BKK-MKA Jurusan TGP FTWI  
 Quantachrome Autosorb 6 Automated Gas Sorption System Report  
 AUTOCAS Version 3.40

Sample ID..... Masikin 7  
 Sample Description..... Kalsiumsil 21 400 G  
 Comments.....  
 Gas Type..... Nitrogen  
 Cross-Sec Area.. 16.2 A<sup>2</sup> Corr Factor.. 4.580E-03 Molec Wgt.. 28.0134  
 Sample Weight... 0.3370 g P/Po Toler... 4 File Name.. MASIKIN7.  
 Analysis Time... 88.0 min Spill Time... 3 Operator... Edo  
 Outgas Time..... 16.0 hrs Outgas Temp.. 150 °C Station /.. 3  
 End of Run..... Wed Apr 10 10:32:44

## AREA-VOLUME-PORE SIZE SUMMARY

## SURFACE AREA DATA

Single-Point BET.....	4.078E-01	m <sup>2</sup> /g
Multi-Point BET.....	5.335E-01	m <sup>2</sup> /g
Langmuir Surface Area.....	1.642E+00	m <sup>2</sup> /g
Beck Pore Area.....	5.335E-01	m <sup>2</sup> /g
* t-Method Micro Pore Area.....	0.000E+00	m <sup>2</sup> /g
* HP-Method Micro Pore Area.....	7.082E-02	m <sup>2</sup> /g
DR-Method Micro Pore Area.....	7.741E-01	m <sup>2</sup> /g

## PORE VOLUME DATA

Total Pore Volume for pores with Radius less than 4.1 Å at P/Po = 0.10033.....	1.562E-04	cc/g
* t-Method Micro Pore Volume.....	0.000E+00	cc/g
* HP-Method Micro Pore Volume.....	3.814E-05	cc/g

## PORE SIZE DATA

Average Pore Radius.....	5.939E+00	Å
--------------------------	-----------	---

\* Note: HP and t-Method values based on data points with t-Flags.

## LAMPIRAN-C

Date: 04/10/02

Page

Laboratorium ERM-KCA Jurusan TGP FTVI  
 Quantachrome Autosorb 6 Automated Gas Sorption System Report  
 AUTOSORB Version 2.40

Sample ID..... masikin 8  
 Sample Description..... Kalsium hidroksid 400 C  
 Comments.....  
 Gas Type..... Nitrogen  
 Cross-Sec Area... 16.2 A<sup>2</sup>    Corr Factor... 4.980E-05 Molec Wgt... 18.0134  
 Sample Weight... 0.4177 g    F/Pc Toler... 4    File Name... MASIKIN8  
 Analysis Time... 91.8 min    Spill Time... 3    Operator... Eko  
 Outgas Time..... 16.0 hrs    Outgas Temp.. 150 °C    Station f.. 4  
 End of Run..... Wed Apr 10 10:33:37

## AREA-VOLUME-PORE SIZE SUMMARY

## SURFACE AREA DATA

Single-point BET..... 9.760E-01 m<sup>2</sup>/g  
 Multi-Point BET..... 9.838E-01 m<sup>2</sup>/g  
 Langmuir Surface Area..... 1.715E+00 m<sup>2</sup>/g  
 Hgso Pore Area..... 9.628E-01 m<sup>2</sup>/g  
 \* t-Method Micro Pore Area..... 0.181E-02 m<sup>2</sup>/g  
 DR-Method Micro Pore Area..... 1.447E+00 m<sup>2</sup>/g

## PORE VOLUME DATA

Total Pore Volume for pores with radius  
 less than 2.0 Å at P/Po = 0.10070..... 1.834E-04 cc/g --  
 \* t-Method Micro Pore Volume..... 4.515E-05 cc/g

## PORE SIZE DATA

Average Pore Radius..... 2.395E+00 Å

\* Note: HP and t-Method values based on data points with t-Flags.

## 5.6 Latihan Soal

Berilah tanda silang pada huruf B jika pernyataan di bawah ini Benar dan huruf S jika pernyataan Salah

- 1). B - S Alat monosorb mengukur kuantitas suatu gas dengan cara adsorpsi pada permukaan padat, yang didasarkan atas perubahan konduktivitas panas pada campuran adsorbent yang mengalir dan gas inert pembawa, biasanya menggunakan nitrogen dan helium.
- 2). B - S Secara teoritis, pada umumnya permukaan yang diberikan dari hasil plot monosorb dengan garis potongnya hanya menghasilkan sedikit persentase dari harga korespondensi slope.
- 3). B - S Alat monosorb dipakai dengan menggunakan sebuah tangkai untuk mensuplai adsorbate dengan tekanan fraksional 0,3.
- 4). B - S Nilai adsorbate murni ( $P_0$ ) selalu diperoleh dalam 20-30 mmHg di atas tekanan rata-rata.
- 5). B - S Tekanan uap jenuh untuk adsorbate murni ( $P_0$ ), dalam hal ini adalah Nitrogen, menjadi sedikit lebih tinggi dibandingkan tekanan rata-rata karena zat impuritis yang dipisahkan dalam pendingin nitrogen cair.
- 6). B - S Adsorbat yang sering dipilih untuk penentuan luas permukaan adalah zat tanpa warna, karena kemudahan analisisnya secara kalorimetri.
- 7). B - S Alat monosorb didesain untuk memberikan data secara akurat dan memberikan perhitungan integrasi 2,84 untuk setiap  $\text{cm}^3$  gas yang diadsorpsi dari permukaan sample pada saat sel bergerak dari tempatnya.
- 8). B - S Dengan menggunakan harga 15 mmHg dan tekanan rata-rata diasumsikan 1,0 atm, maka tekanan relative adalah 0,5.
- 9). B - S Teori monosorb biasanya digunakan pada adsorpsi dalam larutan, untuk model adsorpsi mengikuti tipe Langmuir.



- 10). B - S Penentuan luas permukaan dilakukan terlebih dahulu dengan menghitung harga  $n_{\max}^a$  dari aliran antara  $C/n^a$  dengan  $n$ .

Lingkarilah a, b, c, d pada jawaban yang saudara anggap paling benar.

- 1). Persamaan monosorb dapat diturunkan sebagai berikut:

$$\frac{1}{X \left[ \left( \frac{P_o}{P} \right) - 1 \right]} = \frac{1}{X_m \cdot C} - \frac{C-1}{X_m \cdot C} \frac{P}{P_o}$$

Dimana, P adalah tekanan! : a. tekanan parsial adsorbate, b. tekanan uap jenuh kesetimbangan adsorbate pada temperature dingin, c. tekanan atmosferic kesetimbangan adsorbate pada temperature dingin, d. tekanan jenuh adsorbate.

- 2). Dari persamaan gas ideal :

$$X = \frac{\bar{PVM}}{RT}$$

Dimana V adalah merupakan:

: a. volume liquida yang di adsorpsi dan di desorbsi, b. volume gas yang di adsorpsi dan di desorbsi, c. volume gas yang di adsorpsi, d. volume gas yang di desorbsi.

- 3). Bila menggunakan Nitrogen sebagai adsorbate pada suhu 295 K (22°C) dan tekanan 1,0 atm, maka persamaan menjadi:

$$S_t = V \left( 1 - \frac{P}{P_o} \right) 4,03$$

Dimana  $P_o$  adalah : a. tekanan adsorbate mutlak, b. tekanan adsorbate tidak murni, c. tekanan adsorbate murni, d. tekanan adsorbate atmosferik.

- 4). Persamaan monosorb dapat diturunkan sebagai berikut:

$$\frac{1}{X \left[ \left( \frac{P_o}{P} \right) - 1 \right]} = \frac{1}{X_m \cdot C} - \frac{C-1}{X_m \cdot C} \frac{P}{P_o}$$

Dimana  $X_m$  adalah : a. berat adsorbate yang disarankan untuk membuka permukaan dengan lapisan satu atom ; b. berat adsorbate yang disarankan untuk menutup permukaan dengan lapisan dua molekul ; c. berat adsorbate yang disarankan untuk membuka permukaan dengan lapisan satu molekul; d. berat adsorbate yang disarankan untuk menutup permukaan dengan lapisan satu molekul.

- 5). Persamaan monosorb dapat diturunkan sebagai berikut:

$$\frac{1}{X \left[ \left( \frac{P_o}{P} \right) - 1 \right]} = \frac{1}{X_m \cdot C} - \frac{C-1}{X_m \cdot C} \frac{P}{P_o}$$

slope dari persamaan tersebut diatas adalah: a.  $1/X_m \cdot C$ , b.  $1/[X[(P_o/P)-1]]$ , c.  $P/P_o$ , d.  $C-1/X_m \cdot C$

# **BAB** **6**

---

## **KROMATOGRAFI CAIR KINERJA TINGGI**

### **Pokok Bahasan :**

Dalam bab ini dibahas tentang alat HPLC kromatografi kolom karena dipakai fase diam yang diisikan atau terpacking didalam kolom. Tetapi bila ditinjau dari pemisahannya, HPLC termasuk kromatografi adsorpsi atau kromatografi partisi atau asas lainnya tergantung jenis kolom yang dipakai dan analit yang ditentukan. Jadi tergantung pada butiran-butiran fasa diam yang ada didalam kolom apakah sebagai fasa padat murni atau disebut cairan.

Teori dasar tentang HPLC, meliputi : Profil Kromatogram, Waktu Tambat, Faktor Kapasitas, Jumlah Plat Teori, Jarak Setara Pelat Teori, Persamaan *Van Deemter*, Resolusi, Faktor Simetri, Gerbang Suntik, Kolom HPLC. Dalam pelaksanaan analisis dengan HPLC perlu diperhatikan tentang hal-hal sebagai berikut: Pemilihan Pelarut Pengembang HPLC, Pemilihan Kolom, Penggunaan Kolom, Penyiapan Sampel, Metode Analisis HPLC, Gangguan pada HPLC dan cara Penanganannya.

### **Tujuan Instruksional :**

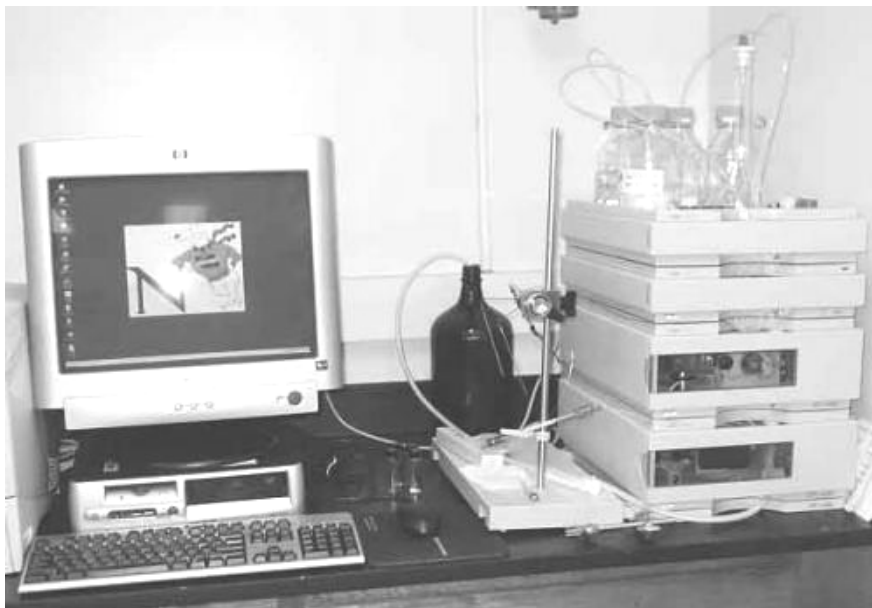
1. Pembaca diharapkan memahami pengertian tentang alat HPLC.
2. Pembaca diharapkan memahami pengertian tentang teori HPLC
3. Pembaca diharapkan memahami pengertian tentang pelaksanaan analisis dengan HPLC
4. Pembaca diharapkan mampu menjalankan prosedur kerja HPLC.
5. Pembaca diharapkan memahami contoh analisa HPLC.

## **6.1 Pendahuluan**

HPLC singkatan dari "High Performance Liquid Chromatography" atau "High Pressure Liquid Chromatography", kadang-kadang HPLC diistilahkan LC (Liquid Chromatography) atau di Indonesia diistilahkan KCKT (Kromatografi Cair Kinerja Tinggi).

Dari sistem peralatannya, HPLC termasuk kromatografi kolom karena dipakai fase diam yang diisikan atau terpacking didalam kolom. Tetapi bila ditinjau dari pemisahannya, HPLC termasuk kromatografi adsorpsi atau kromatografi partisi atau asas lainnya tergantung jenis kolom yang dipakai dan analit yang ditentukan. Jadi tergantung pada butiran-butiran fasa diam yang ada didalam kolom apakah sebagai fasa padat murni atau disebut cairan.

Perkembangan HPLC berawal dari proses pemisahan yang berazaskan absorpsi dari partisi ke arah yang lebih luas yaitu proses pemisahan yang berazaskan afinitas, filtrasi gel dan ion yang berpasangan, akan tetapi proses pemisahannya tetap dilaksanakan didalam kolom disertai pemakaian pelarut pengembang dengan tekanan tinggi.



Gambar 6.1 Alat Instrumentasi HPLC

Maksud dan tujuan analisis dengan HPLC hanya ada dua hal yaitu : didapatkannya pemisahan yang baik dan proses analisis berlangsung dalam waktu relatif singkat. Untuk tercapainya maksud dan tujuan tersebut, maka diperlukan penataan yang betul-betul sudah dipersiapkan dan diperhitungkan antara lain:

- Dipilih pelarut pengembang atau pengembang campuran yang sesuai untuk komponen yang dipisahkan.
- Berkaitan dengan pemilihan pelarut pengembang fasa mobil maka kolom yang dipakai juga harus diperhatikan.
- Detektor yang memadai
- Pengetahuan dasar HPLC yang baik serta pengalaman dan keterampilan kerja yang baik.

Kalau analisa dengan HPLC dapat dilaksanakan dengan baik, maka dapat dikatakan derajatnya sama dengan GLC (Kromatografi Gas Cair) yang memakai kolom kapiler.

HPLC memiliki beberapa keuntungan seperti :

- Dapat dilakukan pada suhu kamar.
- Kolom dan pelarut pengembang dapat digunakan berkali-kali
- Detector HPLC dapat divariasi dan banyak jenisnya
- Waktu analisis pada umumnya singkat
- Ketepatan dan ketelitiannya yang relatif tinggi
- Mudah dioperasikan secara otomatis

Ruang lingkup Penggunaan HPLC sering tumpang tindih dengan penggunaan Kromatografi Gas. Secara umum, biaya yang digunakan untuk keperluan HPLC lebih besar dari pada kromatografi gas, sehingga seolah-olah kromatografi gas akan lebih banyak dari pada HPLC. Biaya tersebut meliputi alat instrumentasi HPLC, kolom dan fasa geraknya, Namun masih banyak senyawa organik yang tidak stabil atau tidak dapat menguap bila dianalisa dengan kromatografi gas tanpa suatu modifikasi kimiawi sehingga HPLC merupakan pilihan pertama untuk senyawa organik yang tidak stabil atau tidak menguap seperti bahan-bahan farmasi, makanan/minuman, biokimia, kosmetik, serta bahan yang berhubungan dengan lingkungan akan lebih sesuai dipisahkan menggunakan HPLC.

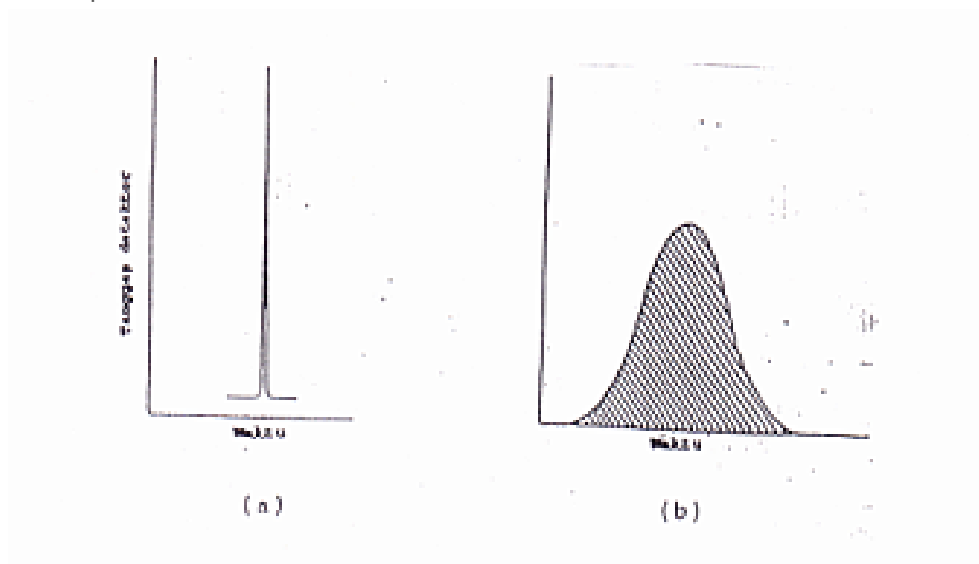
## **6.2 Teori Dasar HPLC**

### **6.2.1 Profil Kromatogram**

Idealnya profil setiap kromatogram HPLC merupakan suatu garis tegak lurus bagi masing-masing analit (Gambar 6.2.a). Namun keadaan demikian tidak akan dijumpai pada pelaksanaan analisis dengan HPLC. Kromatogram HPLC merupakan hubungan antara waktu sebagai absis dan tanggap detektor sebagai ordinat pada sistem koordinat cartesian, dimana titik nol dinyatakan sebagai saat dimulainya injeksi sample. Molekul-molekul sampel yang diinjeksikan menuju kolom analisis tidak akan berkumpul pada satu titik secara serempak dalam waktu yang sama. Demikian pula tiap-tiap molekul analit akan mengalami hambatan

fasa diam didalam kolom dengan waktu yang berbeda. Oleh karena itu semua molekul analit tidak serempak keluar dari kolom. Molekul analit akan keluar dari kolom tersebut secara cak dan demikian pula untuk respon detector terhadap analit keluar dari kolom tidak serempak terhadap semua molekul. Sebagai akibat kenyataan tersebut, maka profil kromatogram akan melebar secara ideal membentuk kurva Gauss (Gambar 6.2.b)

Parameter-parameter yang dapat digunakan untuk mengetahui kualitas suatu kromatogram, yaitu : waktu tambat, faktor kapasitas, jarak setara plat teori, resolusi dan faktor simetri.



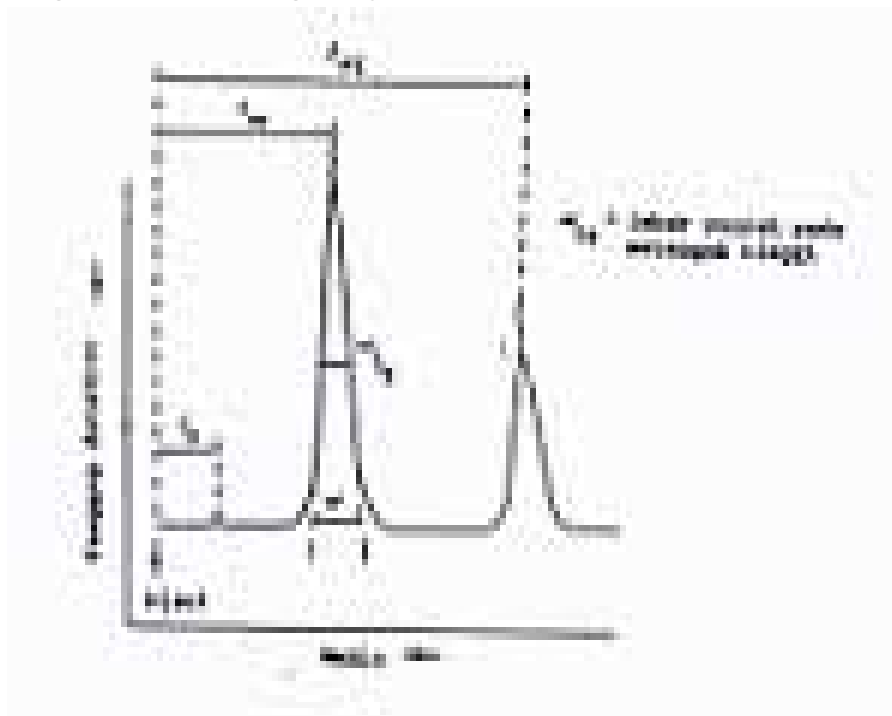
Gambar 6.2 Profil kromatogram HPLC

Setelah mengetahui profil kromatogram dari pemisahan suatu analit, maka harus dapat diketahui kualitas pemisahannya yaitu faktor-faktor apa saja yang dapat mempengaruhi kualitas pemisahan dan variabel analitik yang digunakan untuk memperbaiki kualitas tersebut. Oleh karena itu diperlukan suatu ukuran yang analit tersebut telah terpisah satu sama lain secara sempurna.

Dalam bab ini akan dibahas mengenai parameter-parameter yang dapat dipergunakan untuk mengetahui kualitas suatu kromatogram, yaitu: waktu tambat, jarak setara pelat teori, faktor kapasitas dan resolusi.

### 6.2.2 Waktu Tambat

Pada Gambar 6.3. terdapat tiga macam puncak, dua buah puncak yang berukuran besar adalah puncak-puncak yang dihasilkan oleh analit yang tertahan pada fasa diamnya pada sistem kesetimbangan distribusi yang tegas (dinamis). Di samping itu terdapat puncak kecil yang dihasilkan oleh analit yang tidak tertahan oleh fasa diam, namun bersama fasa gerak keluar dari kolom dengan kecepatan yang sama dengan kecepatan fasa geraknya.



Gambar 6.3. Perhitungan waktu tambat kromatogram



Selang waktu yang diperlukan oleh analit mulai saat injeksi sampai keluar dari kolom dan sinyalnya secara maksimal ditangkap oleh detektor disebut sebagai waktu tambat atau waktu retensi (retention time). Waktu tambat analit yang tertahan pada fase diam dinyatakan sebagai  $t_R$ . Sedangkan waktu tambat analit yang tidak tertahan pada fase diam atau sering disebut sebagai waktu tambat pelarut pengembang dinyatakan  $t_0$  atau  $t_M$ . Harga  $t_0$  akan lebih kecil dari harga  $t_R$ , karena yang akan mencapai ujung kolom lebih dahulu adalah pelarut pengembang atau pelarut pengembang campur. Waktu tambat analit dikurangi dengan dengan waktu tambat pelarut pengembang atau pelarut pengembang campur disebut waktu tambat terkoreksi ( $t_{R'}$ ), yang dinyatakan sebagai  $t_{R'}$ .

$$t_{R'} = t_R - t_M \dots\dots\dots (6.1)$$

Waktu tambat yang dinyatakan dalam satuan waktu (menit) memberi arti yang sangat penting dalam analisis kualitatif dengan HPLC.

Berikut ini akan dibahas hubungan antara  $t_{R'}$ ,  $t_M$ , dan  $K_d$ , telah diketahui bahwa :

$$K_d = C_s / C_m$$

Dimana  $C_s$  dan  $C_m$  masing-masing sebagai konsentrasi analit dalam fase diam dan fase bergerak. Kalau harga  $K_d$  kecil, maka analit akan lebih banyak di dalam fasa gerak ( $C_m > C_s$ ) yang berarti analit akan lebih lama tinggal didalam fasa gerak.

Kesetimbangan analit didalam fasa gerak dan fasa diam merupakan suatu kesetimbangan yang dinamis, artinya fraksi waktu analit berada dalam fasa gerak setara terhadap fraksi jumlah analit yang berada di dalam fasa gerak, pernyataan tersebut dapat dinyatakan sebagai berikut :

$$t_{(\text{dalam waktu tertentu})} = \frac{\text{jumlah linarut dalam fase gerak}}{\text{jumlah linarut total}}$$

$$t = \frac{C_m \times V_m}{C_m \times V_m + C_s \times V_s} \dots\dots\dots (6.2)$$

Dimana  $V_m$  dan  $V_c$  adalah volume fase gerak dan volume fase diam. Kalau jarak tempuh analit adalah  $d$  dan kecepatan fase gerak adalah  $\mu$ , maka :  $d = \mu \cdot t$

Jika panjang kolom adalah  $L$ , maka :

Dalam hal ini  $t_M = L/\mu$  ,

$$t_R = t_M \left( 1 + Kd \frac{V_s}{V_m} \right) \dots\dots\dots (6.3)$$

Dari persamaan yang terakhir bahwa harga  $t_M$  ,  $V_s$  ,  $V_m$  dapat diatur. Dengan demikian harga  $t_R$  akan menjadi spesifik untuk tiap-tiap analit. Campuran zat yang diinjeksikan untuk dianalisis dengan HPLC tentu mempunyai harga  $t_R$  yang berbeda karena tiap-tiap analit mempunyai  $K_d$  yang spesifik.

### 6.2.3 Faktor Kapasitas

Faktor kapasitas ( $k'$ ) merupakan ciri khas suatu analit pada kondisi tertentu, yaitu pada komposisi fase gerak, suhu dan jenis kolom (panjang kolom, diameter kolom dan ketebalan lapisan film) tertentu. Meskipun suatu puncak kromatogram dapat diidentifikasi melalui waktu tambatnya, namun akan lebih baik bila diidentifikasi dengan menggunakan faktor kapasitas karena harga waktu tambat dapat berubah-ubah sesuai dengan panjang kolom dan kecepatan alir fasa geraknya.

Faktor kapasitas dapat memberikan gambaran dimana puncak-puncak analit terelusi secara relatif terhadap puncak fasa geraknya, faktor kapasitas ( $k'$ ) dinyatakan sebagai berikut :

$$k' = \frac{(t_R - t_0)}{t_0} \dots\dots\dots (6.4)$$

$(t_R - t_0)$  adalah waktu tambat terkoreksi dan  $t_0$  adalah waktu tambat fasa gerak, harga faktor kapasitas ( $k'$ ) yang baik berkisar antara 1 dan 10. Bila harga  $k'$  kecil berarti puncak-puncak analit belum saling berhimpitan (overlapping) dengan puncak fasa geraknya. Sedangkan harga  $k'$  yang besar menunjukkan bahwa waktu pemisahan yang dilakukan terlalu lama. Faktor kapasitas hanya menjamin pemisahan dua puncak kromatogram pada bagian atasnya saja.

#### 6.2.4 Jumlah Plat Teori

Jumlah plat teori ( $N$ ) adalah banyaknya distribusi keseimbangan dinamis yang terjadi didalam suatu kolom, digunakan untuk mengetahui efisiensi suatu kolom kromatografi, dimana harga  $N$  diperoleh melalui persamaan berikut :

$$N = 16 \left( \frac{t_R}{W} \right)^2$$

$$N = 5,54 \left( \frac{t_R}{W_{1/2}} \right)^2 \dots\dots\dots (6.5)$$

Dimana :

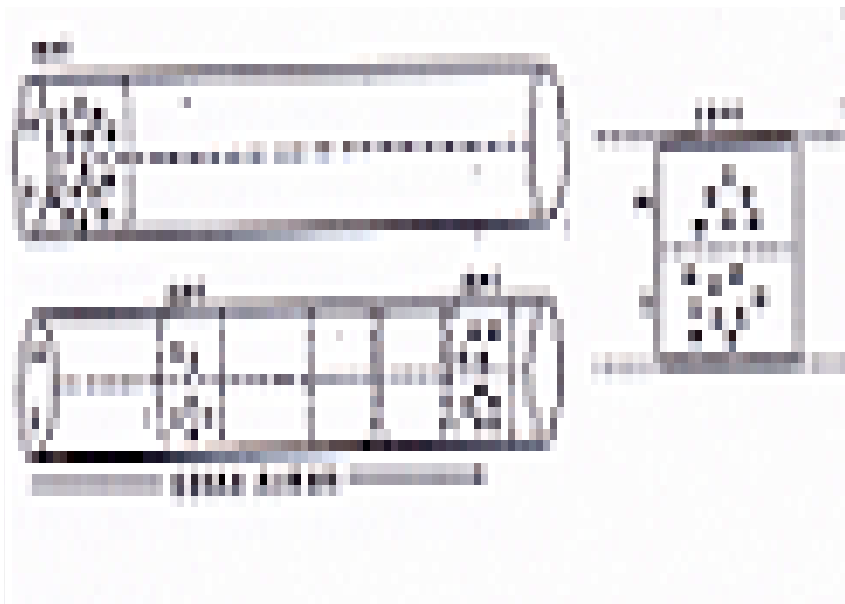
- $t_R$  = waktu tambat analit
- $W$  = lebar pada dasar puncak
- $W_{1/2}$  = lebar pada setengah tinggi puncak

Dalam proses pemisahan diharapkan untuk menghasilkan harga  $N$  yang sebesar-besarnya. Pada umumnya efisiensi kolom HPLC meningkat dengan semakin kecilnya ukuran partikel yang ada didalam kolom. Kolom fasa terbalik (RP) yang menggunakan silika mempunyai 50000 pelat/meter bila dikemas dengan menggunakan partikel yang berukuran 5  $\mu\text{m}$ . Jika dikemas dengan partikel yang berukuran 10  $\mu\text{m}$  akan dihasilkan 25000 pelat/meter. Berapakah jumlah pelat yang dihasilkan oleh kolom fasa terbalik (RP) yang mempunyai panjang 12,5 cm dan dikemas dengan partikel yang berukuran 5  $\mu\text{m}$ ?

$$N = \frac{50000}{100/12,5} = 6250$$

#### 6.2.5 Jarak Setara Pelat Teori (JSPT)

JSPT disebut juga TSPT (Tinggi Setara Plat Teori), secara internasional dikenal HETP (*High Equivalent of Theoretical Plate*) atau disingkat huruf H saja. JSPT adalah panjang kolom kromatografi (mm) yang diperlukan sampai terjadinya satu kali kesetimbangan distribusi dinamis molekul analit dalam fase gerak dan fase diam. Gambar 6.4. adalah ilustrasi yang memudahkan untuk memahami tentang JSPT dalam kromatografi.



Gambar 6.4. Ilustrasi tentang JSPT dalam kolom

Panjang kolom dirumuskan sebagai berikut :

$$H = L / n, \quad \text{atau}$$

$$H = L / N$$

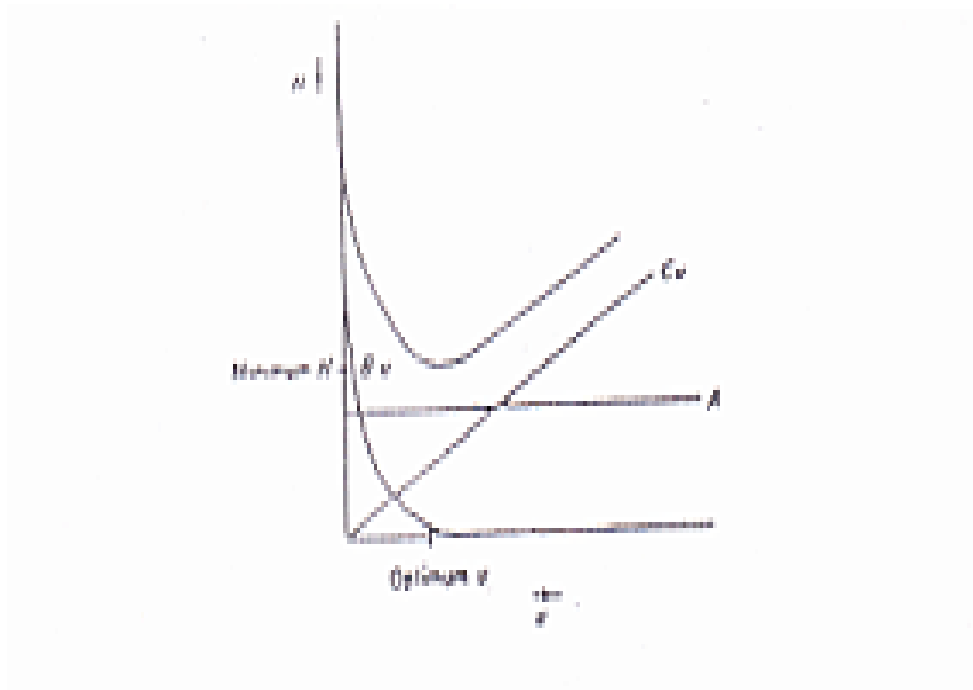
Ada beberapa ilmuwan yang menghubungkan haega H sebagai pengukur efisiensi kolom yaitu sebagai berikut :

$$1/H = N/L \quad \dots\dots\dots (6.6)$$

N/L adalah bilangan yang menunjukkan jumlah pelat teori efektif persatuan panjang kolom, misalnya 3000 pelat/meter untuk harga H = 0,33 mm. Makin besar harga N/L atau makin kecil harga H maka makin efisien kolom yang dipakai untuk pemisahan. Disamping panjang kolom ada dua parameter lainnya yang juga mempengaruhi efisiensi kolom.

### 6.2.6 Persamaan Van Deemter

Van Deemter mengemukakan suatu persamaan antara JSPT terhadap laju aliran fase gerak ( $\mu$ ), persamaan Van Deemter ini berlaku juga untuk Kromatografi gas. Hubungan antara JSPT (H) terhadap laju alir fase gerak ( $\mu$ ) digambarkan oleh Van Deemter sebagai grafik yang mendekati parabola atau elips, seperti terlihat pada Gambar 6.5.



Gambar 6.5 Kurva persamaan Van Deemter

Pada kurva akan didapat laju alir fase gerak yang optimal dan harga JSPT yang minimal, secara umum persamaan Van Deemter sebagai berikut:

$$H = A + B / \mu + C \cdot \mu \dots\dots\dots (6.7)$$

dimana :

A = difusi pusaran (*Eddy diffusion*)

B = difusi molekul fase gerak

C = tahanan alih massa

$\mu$  = kecepatan alir fase gerak

- **Difusi Pusaran (*Eddy Diffusion*)**

Difusi pusaran adalah suatu istilah untuk menggambarkan adanya perbedaan jalur aliran yang dilalui oleh molekul-molekul analit yang terjadi didalam kolom. Perbedaan jalur aliran ini terjadi karena partikel fasa diam mempunyai ukuran dan bentuk yang berbeda-beda. Selain itu juga disebabkan oleh pengemasan kolom yang tidak sempurna sehingga menimbulkan ruang kosong didalam kolom. Molekul-molekul analit akan menempuh jarak yang berbeda dalam waktu tertentu meskipun molekul-molekul tersebut melaju dengan kecepatan yang sama.



Gambar 6.6 Mekanisme difusi pusaran

Untuk mengurangi pengaruh difusi pusaran ini dapat dilakukan dengan jalan mengurangi perbedaan jalur aliran yang dilalui molekul analit dengan cara mengemas kolom dengan ukuran partikel seragam.

- **Tahanan Alih Massa**

Efek ini timbul karena adanya molekul analit yang berinteraksi dengan molekul fasa diamnya. Molekul-molekul analit ini akan terikat terlebih dahulu pada molekul fasa diam selama beberapa saat sebelum berada di dalam fasa gerak untuk keluar dari kolom. Molekul analit yang berinteraksi ini akan membutuhkan waktu yang lebih lama untuk keluar dari kolom apabila dibandingkan dengan molekul analit yang tidak berinteraksi dengan fasa diam.



Gambar 6.7 Mekanisme tahanan alih massa

Efek tahanan alih massa ini dapat dikurangi dengan menggunakan ukuran partikel yang kecil atau partikel yang mempunyai ukuran pori yang kecil. Disamping itu dapat juga digunakan fasa gerak yang mempunyai viskositas yang rendah.



- **Difusi Molekul Fasa Gerak**

Efek ini timbul karena adanya molekul analit yang berada dalam fasa gerak mengalami difusi ke dalam kolom. Difusi ini akan terjadi lebih lama apabila molekul analit tersebut berada didalam kolom dalam jangka waktu yang lama. Oleh karena itu untuk mengurangi pengaruh difusi ini diperlukan peningkatan kecepatan aliran fasa geraknya.



Gambar 6.8 Mekanisme difusi molekul fasa gerak kedalam kolom

Fasa gerak (G) akan menurun apabila kecepatan fasa gerak ditingkatkan, sedangkan difusi pusaran (A) dan tahanan alih massa (C) memerlukan kecepatan alir yang rendah untuk mengurangi timbulnya efek tersebut. Oleh karena itu Van Deemter membuat suatu kurva yang merupakan penjumlahan dari ketiga kurva yang telah ada. Hal ini dimaksudkan untuk mendapatkan kecepatan aliran fase gerak ( $\mu$ ) yang optimal dan JSPT (H) yang minimal.

Untuk mendapatkan harga  $H_{\min}$  dan  $\mu_{\text{opt}}$ , maka ada beberapa hal yang perlu diperhatikan selama pelaksanaan HPLC, yaitu:

1. Suhu kolom diatur supaya tidak berubah
2. Efek difusi diusahakan sekecil mungkin
3. Laju aliran fasa gerak harus konstan
4. Tidak ada faktor lain yang mengganggu keseimbangan adsorpsi

### 6.2.7 Resolusi

Apabila dilakukan campuran dua analit dengan metode HPLC maka akan didapat dua puncak yang mempunyai waktu tambat yang berbeda. Sedangkan tujuan utama dari analisis dengan metoda HPLC adalah didapatkannya pemisahan yang lebih baik. Oleh karena itu diperlukan parameter yang dapat menggambarkan pemisahan kromatogram analit tersebut. Parameter yang diperlukan tersebut adalah: resolusi (Rs) dan faktor pemisahan atau faktor selektivitas yang dinyatakan sebagai  $\alpha$ . Faktor pemisahan ( $\alpha$ ) menggambarkan pemisahan antara dua puncak relatif terhadap satu sama lain, dan dinyatakan dengan persamaan berikut:

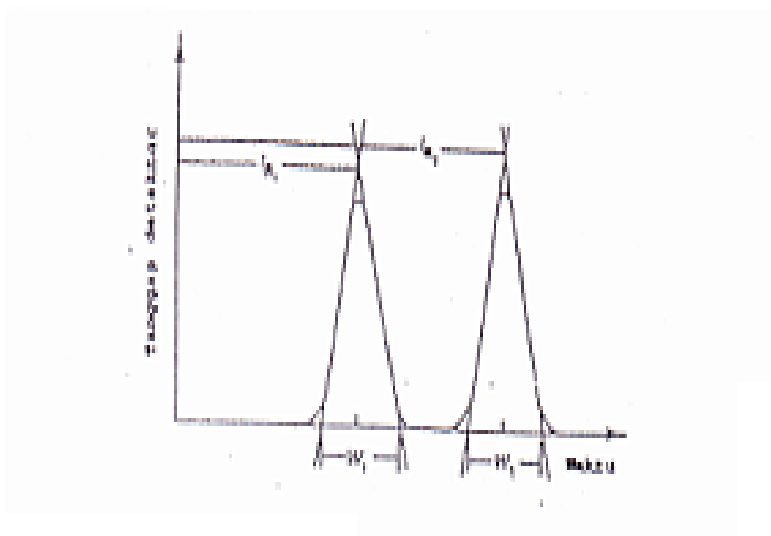
$$\alpha = \frac{k'_2}{k'_1} = \frac{t_{R2} - t_o}{t_{R1} - t_o} \dots\dots\dots (6.8)$$

Dimana  $\alpha$  harus  $> 1$ .

Resolusi (Rs) mengukur perbedaan waktu tambat ( $t_R$ ) dari duamacam analit yang dibagi dengan lebar dasar puncaknya (w).

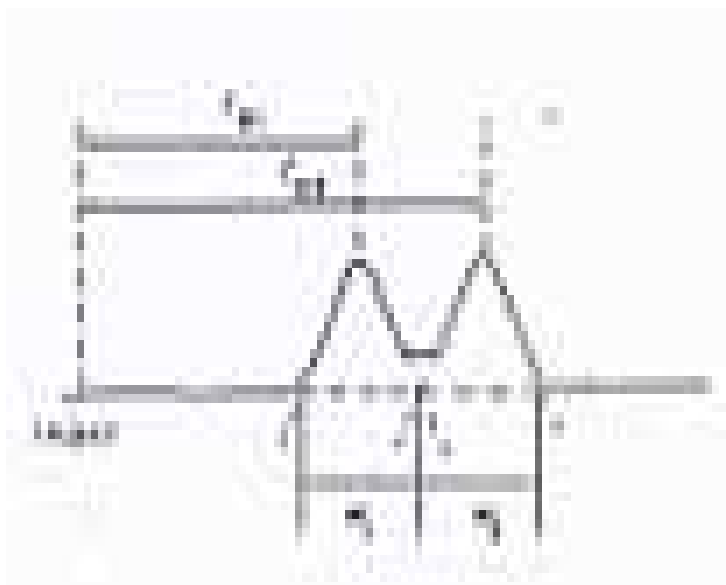
$$Rs = \frac{t_{R2} - t_{R1}}{0,5(w_1 + w_2)} \dots\dots\dots (6.9)$$

Jadi dapat dikatakan bahwa faktor pemisahan ( $\alpha$ ) hampir sama dengan resolusi (Rs), yang membedakan antara keduanya adalah pada resolusi melibatkan waktu tambat dan lebar dasar puncak, sedangkan faktor pemisahan hanya melibatkan waktu tambat saja (pemisahan bagian atas dari kromatogram).



Gambar 6.9 Pemisahan dua analit

Apabila dua puncak tidak dapat terpisah dengan sejati, maka penentuan lebar dari puncak dapat dilihat pada Gambar 6.10.



Gambar 6.10 Dua puncak yang tidak terpisah

Untuk mencapai resolusi yang optimal diperlukan persamaan sebagai berikut:

$$R_s = 0,25 \left( \frac{\alpha - 1}{\alpha} \right) \left( \frac{\bar{k}}{1 + \bar{k}} \right) N^{1/2} \dots\dots\dots (6.10)$$

$\alpha$  = faktor pemisahan

$k$  = rata-rata faktor kapasitas dari dua puncak

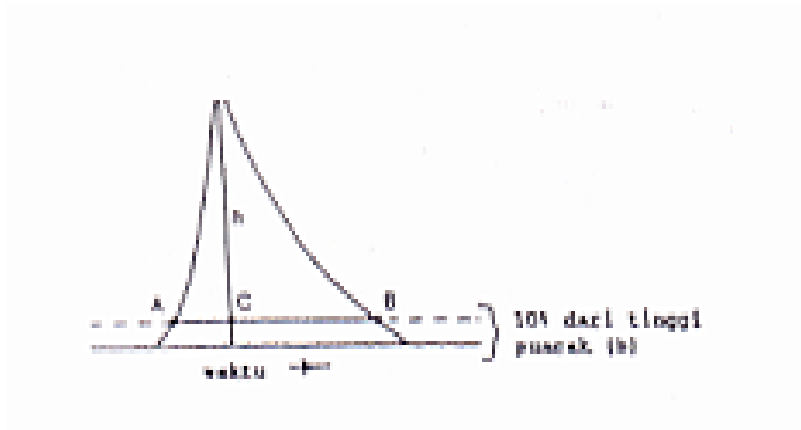
$N$  = rata-rata jumlah pelat

Harga resolusi sangat bervariasi dari dua analit yang mempunyai harga  $R_s = 1-1,5$  dapat dikatakan dua kromatogram dari dua puncak tersebut terpisah 98 – 99,7 %. Apabila dua puncak menghasilkan harga reslusi yang kecil atau bahkan  $<1$ , maka dua puncak tersebut saling berhimpitan (overlapping)

### 6.2.8 Faktor Simetri

Faktor simetri disebut juga *tailing factor* (TF) yaitu terjadinya pengekoran pada kromatogram sehingga bentuk kromatogram menjadi tidak simetris. Gambar dibawah ini menunjukkan bagaimana mengukur besarnya TF dinyatakan dengan angka nisbah :

$$TF = BC / AC = b/a$$



Gambar 6.11 Mengukur besarnya TF pada kromatogram

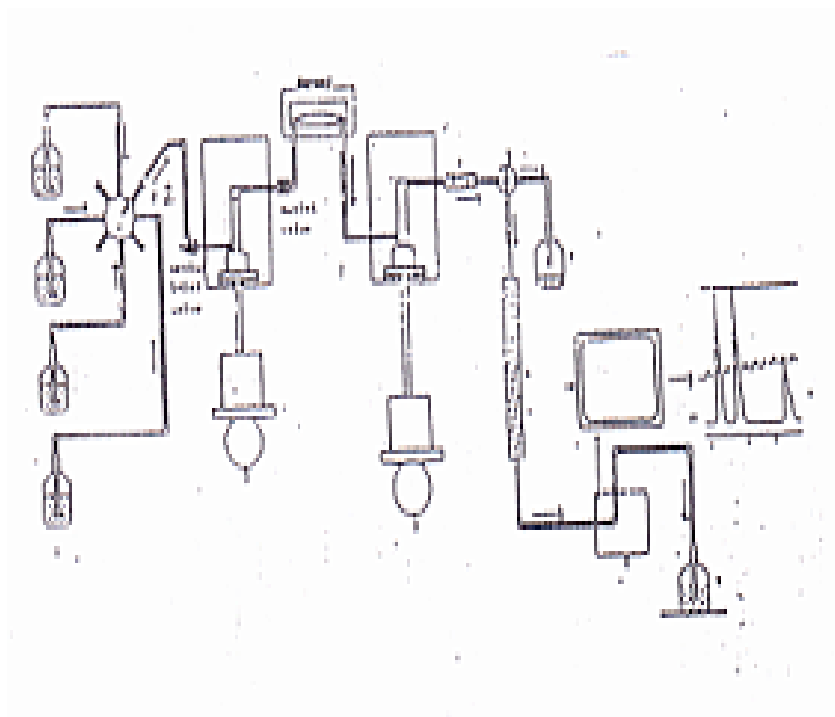
Untuk kromatogram yang memberikan harga  $TF = 1$  berarti kromatogram tersebut betul-betul simetris. Harga  $TF > 1$  berarti kromatogram tersebut mengekor (tailing), makin besar harga  $TF$  maka makin efisien kolom yang dipakai. Bila harga  $TF < 1$  berarti kromatogram tersebut mengandung (fronting), dan dapat diatasi dengan mengurangi volume injeksi awal. Jadi harga  $TF$  dapat digunakan sebagai pedoman untuk melihat efisiensi kolom kromatografi. Hubungan efisiensi kolom dengan yang dicerminkan oleh harga  $N$  dengan  $TF$  atau  $AF$  (Asymetrical) dirumuskan oleh Foley dan Dorsey sebagai berikut:

$$N = \frac{41,7(t'_T / W_{0,1})}{(a + b) + 1,25} \dots\dots\dots (6.11)$$

Harga  $W_{0,1}$  adalah berat lebar celah kromatogram pada posisi 10 % dari dasar kromatogram tinggi puncak. Salah satu penyebab terjadinya pengekoran kromatogram adalah ketidakcocokan sampel dengan jenis yang dipakai.

### 6.3 Instrumentasi HPLC

Secara garis besar instrumentasi serta urutan letak HPLC tampak seperti pada gambar berikut:



Gambar 6.12 Susunan perangkat HPLC

Keterangan gambar :

1. Botol-botol eluen
2. Pompa tekanan rendah
3. Pompa tekanan tinggi
4. Kolom pelindung
5. Gerbang suntik
6. Kolom analitik
7. Pembuangan
8. Detector
9. Penampung eluen
10. Integrator
11. Kromatogram

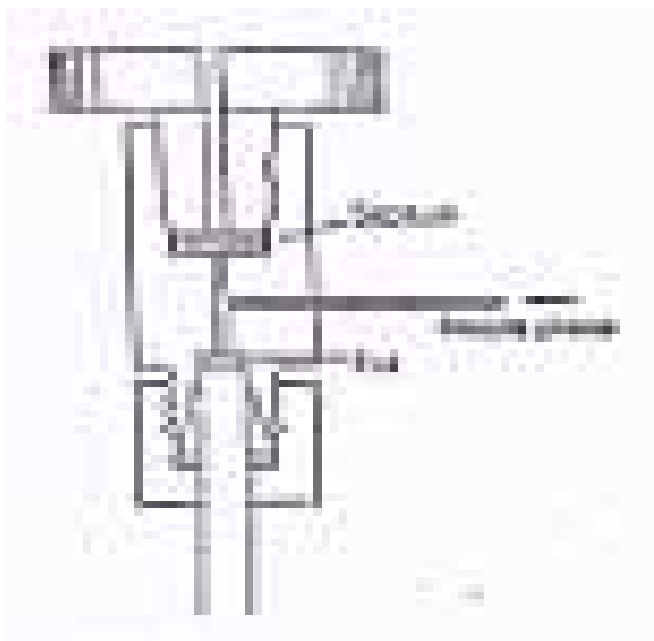
Selanjutnya pada bab ini secara terinci akan dibahas masing-masing unit peralatan HPLC yang memegang peranan penting.

### 6.3.1 Gerbang Suntik

Injeksi sampel untuk dianalisis dengan metoda HPLC merupakan tahap yang penting, karena meskipun kolom telah memadai, hasil kromatogram yang ditampilkan tidak akan memadai kalau injeksi sampel tidak dilakukan dengan tepat. Keadaan ini akan menjadi suatu keharusan apabila yang dituju analisis kuantitatif dengan HPLC. Oleh sebab itu perlu diketahui berbagai sistem injektor HPLC yang umum dipakai.

Ada tiga macam sistem injektor pada HPLC yaitu:

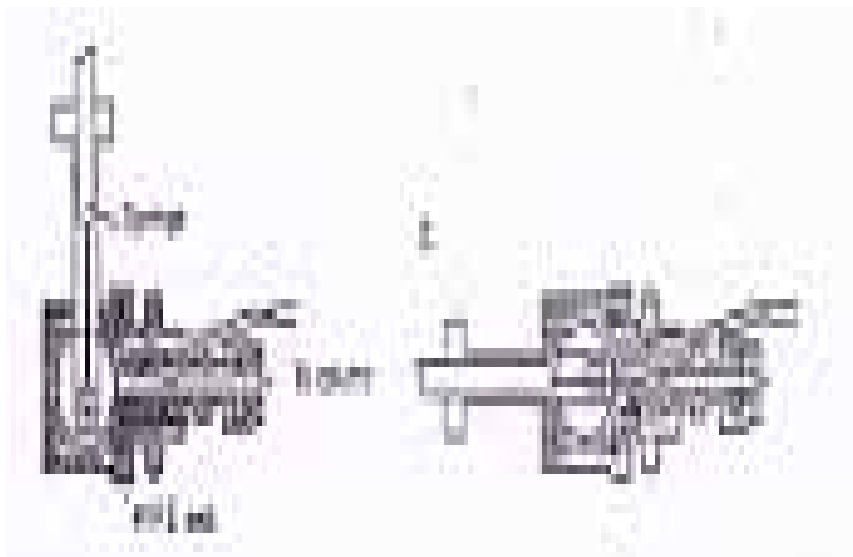
1. Injektor dengan memakai diafragma (*Septum injector*)
2. Injektor tanpa memakai diafragma (*Septumless injection system*)
3. Injektor dengan pipa dosis (*Loop valve*)
4. Sistem injeksi otomatis (*Autoinjector*)



Gambar 6.13 Sistem injeksi dengan diafragma (septum)

Keuntungan menggunakan injektor memakai diafragma adalah:

1. Pengambilan volume sampel yang akan diinjeksikan dapat dipilih sesuai dengan keinginan
2. Sederhana dan harganya murah
3. Dapat diinjeksi dengan volume sampel yang sedikit
4. Merupakan sistem injeksi yang paling banyak digunakan

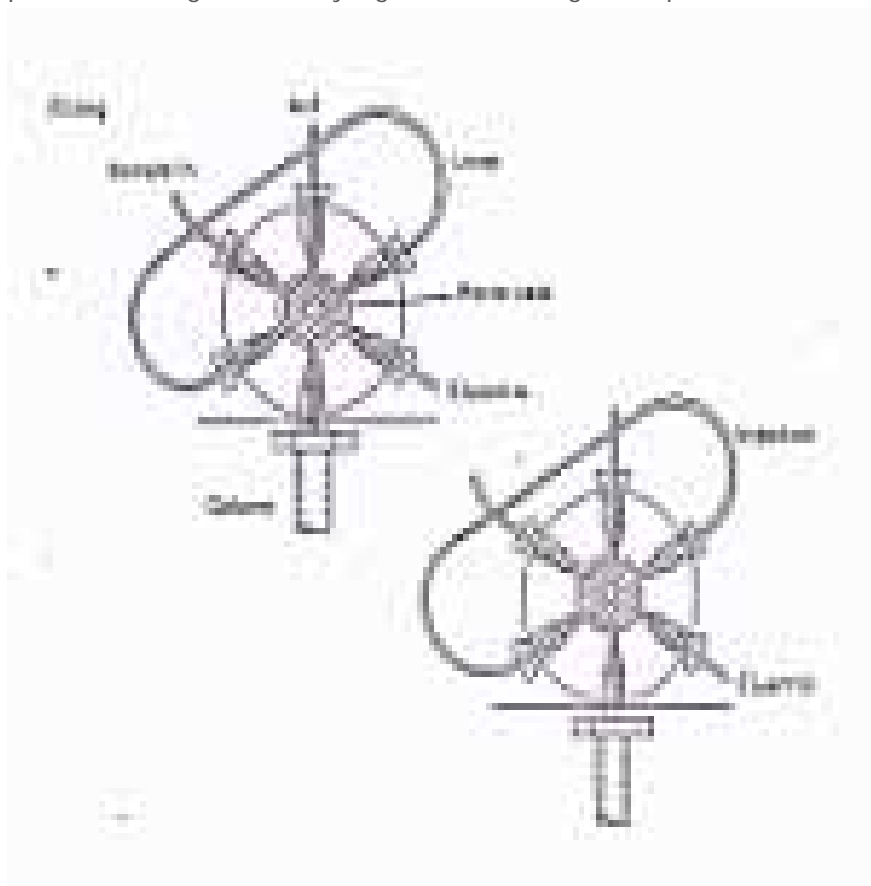


Gambar 6.14 Sistem injeksi dengan diafragma (septum)

Keuntungan menggunakan sistem injeksi tanpa diafragma (*Septumless injection system*) adalah dapat mencegah tersumbatnya jarum injektor karena pengaruh dari partikel diafragma(septum) dimana hal ini akan dapat menyumbat kolom HPLC. Sistem injeksi dengan menggunakan pipa dosis pada saat ini merupakan pilihan yang sangat tepat pada HPLC, khususnya untuk analisis kuantitatif. Sebab ketetapan jumlah volume sampel yang diinjeksi akan sangat penting untuk analisis kuantitatif dan keadaan ini hanya bisa didapatkan dengan injektor sistem pipa dosis (loop valve). Prinsip kerja pipa dosis adalah "*Load Inject*", dimana pada saat awal, sampel akan masuk memenuhi volume



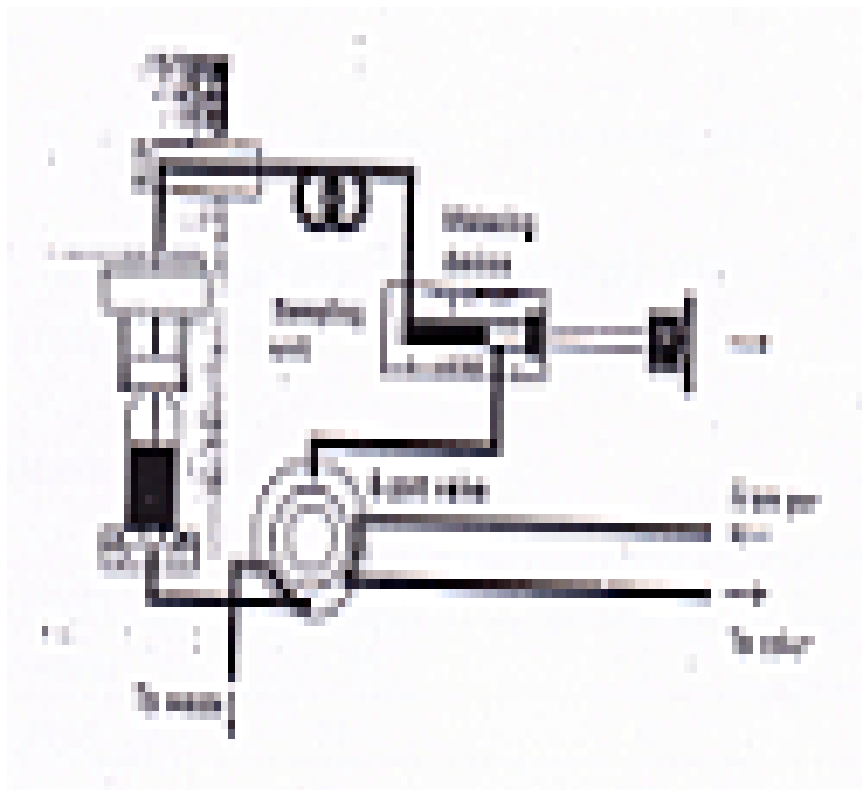
loop terlebih dahulu dan akhirnya segera masuk menuju kolom pemisahan dengan volume yang tidak berkurang sedikitpun.



Gambar 6.15 Pipa dosis

Pada Gambar 6.15 diatas terdapat 6 buah klep pengatur pada 6 posisi. Pada saat sampel diinjeksikan maka sampel tidak langsung masuk kedalam kolom, tetapi akan memenuhi pipa dosis (*loop valve*) terlebih dahulu. Pipa dosis ini mempunyai ukuran volume yang bermacam-macam dari  $5\mu\text{L}$  –  $2000\mu\text{L}$ . Volume sampel yang diinjeksikan sebaiknya lima kali dari volume pipa dosisnya. Bila pipa dosisnya berukuran  $20\mu\text{L}$  maka volume sampel yang diinjeksikan adalah  $100\mu\text{L}$ . Kelebihan sampel yang mengisi loop akan dikeluarkan ke penampung. Pada saat posisi inject

maka rotor penggerak akan berputar sehingga injektor tidak lagi berhubungan dengan pipa dosis. Namun, pipa dosis yang terisi penuh oleh sampel yang berhubungan dengan kolom sehingga sampel akan menuju kolom dengan bantuan fase gerak.



Gambar 6.16 Sistem injeksi otomatis (autoinjector)

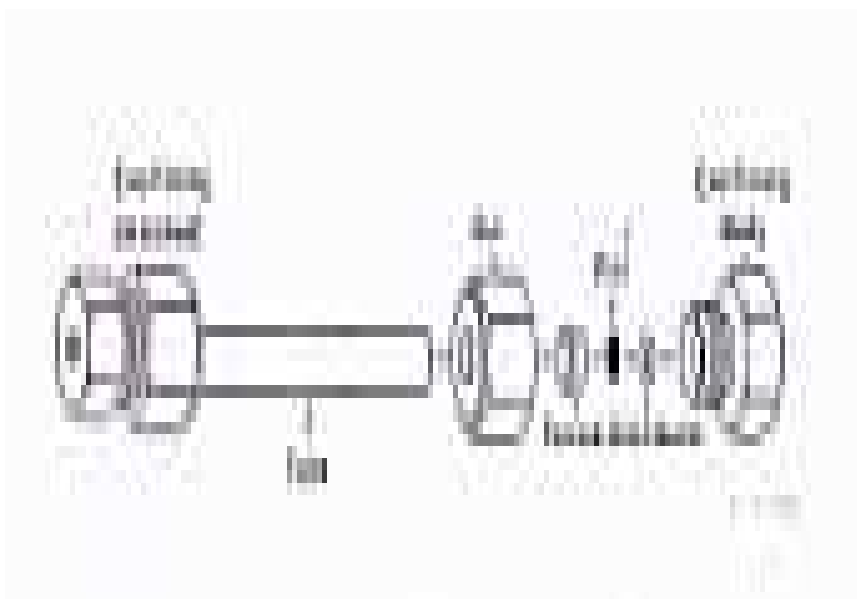
Autoinjektor mempunyai cara kerja yang hampir sama dengan cara kerja sistem injeksi dengan menggunakan pipa dosis atau sistem injeksi tanpa diafragma. Keuntungan sistem ini adalah volume yang diinjeksikan tidak akan berkurang selama proses injeksi dan mampu memisahkan sampel-sampel dalam jumlah yang banyak dan dalam waktu yang singkat.

### **6.3.2 Kolom HPLC**

Kolom pada HPLC merupakan bagian yang sangat penting, sebab pemisahan komponen-komponen sampel yang akan terjadi didalam kolomn. Oleh karena itu ada beberapa hal yang harus diperhatikan, yaitu

- Pemilihan kolom yang sesuai
- Pemeliharaan kolom
- Uji terhadap spesifikasi kolom (walaupun kolom tersebut merupakan kolom yang siap dipakai).

Kolom HPLC yang merupakan kunci penentu keberhasilan pemisahan komponen-komponen sampel serta hasil akhir analisis dibuat dalam bentuk lurus (tidak dibuat melingkar sebagaimana kolom pada kromatografi gas maupun bentuk U). Hal ini dimaksudkan untuk efisiensi kolom, sehingga mendapatkan harga H minimal.



Gambar 6.17 Penampang kolom konvensional

Ditinjau dari ukurannya (panjang dan diameternya) kolom HPLC dibagi atas sebagaimana terlihat pada Tabel 6.1

Tabel 6.1. Macam-macam kolom HPLC

Jenis kolom	Panjang (cm)	Diameter (mm)	dp ( $\mu\text{m}$ )
Konvensional	10 -20	4,5	10
Microbore	10	2,4	5
High Speed	6	4,6	3

Keterangan:

dp = diameter rata-rata fasa diam

Keuntungan :

Kolom dibuat dengan diameter internal sangat kecil (kolom mikro) dengan tujuan agar:

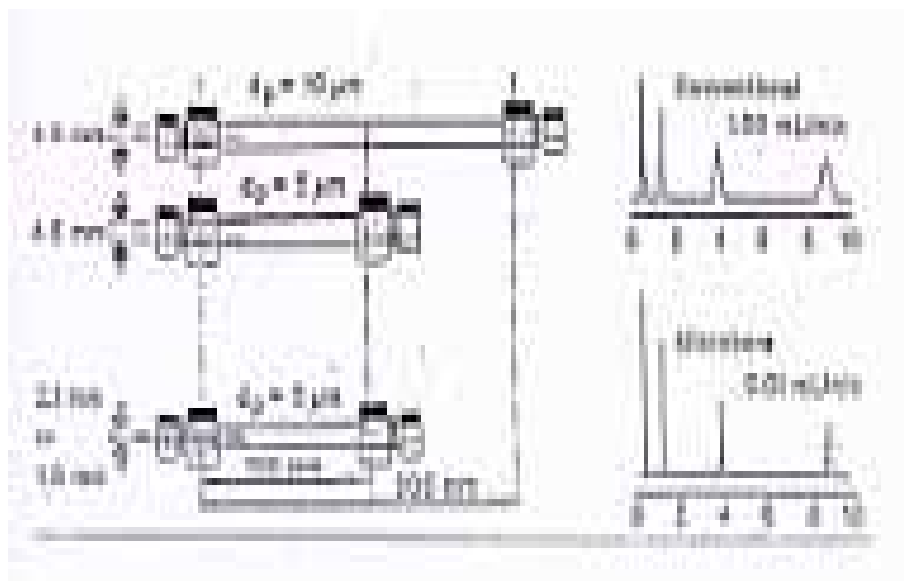
- Kepekaan menjadi lebih teliti
- Menghambat larutan pengembang
- Memperluas kemampuan detektor
- Sampel yang dianalisis sedikit

Kolom dibuat pendek (high speed) agar:

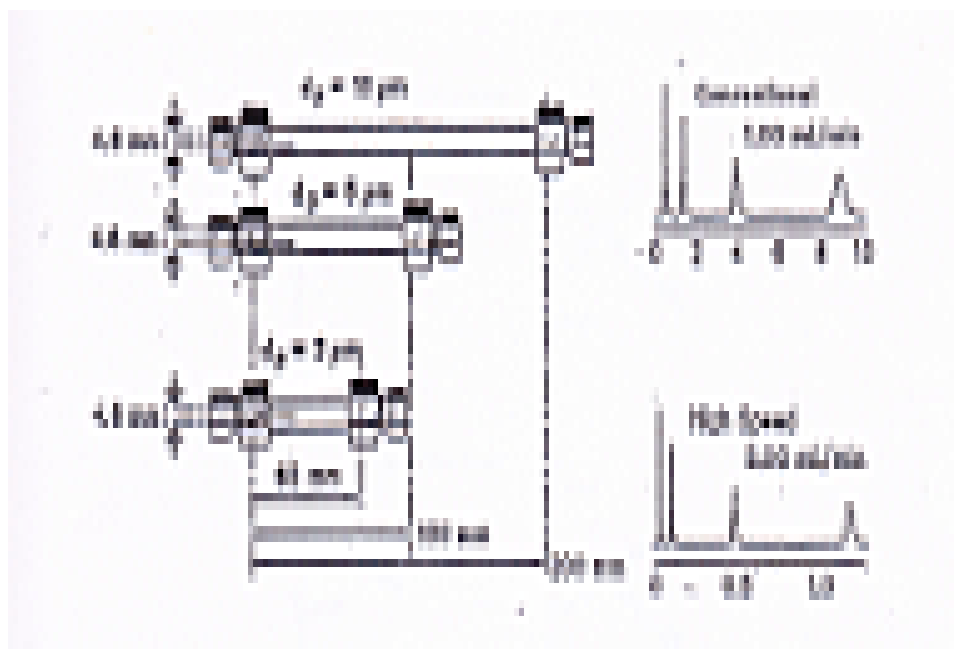
- Menghasilkan resolusi yang baik
- Memperkecil harga diameter rata-rata partikel fasa diam
- Waktu  $t_R$ ,  $T_M$  singkat (mengurangi pengaruh dari bagian instrumentasi HPLC terhadap hasil pemisahan)

Kerugian :

Kolom mikro / high speed dengan dp = 5 dan dp = 3 harus diperhatikan lebih teliti dibandingkan dengan kolom konvensional dp = 10, sebab sela-sela partikel lebih mudah tertutup oleh kotoran. Jadi harus seringkali dicuci dan kemurnian larutan pengembang harus dijaga.



Gambar 6.18 Kolom mikro (microbore)



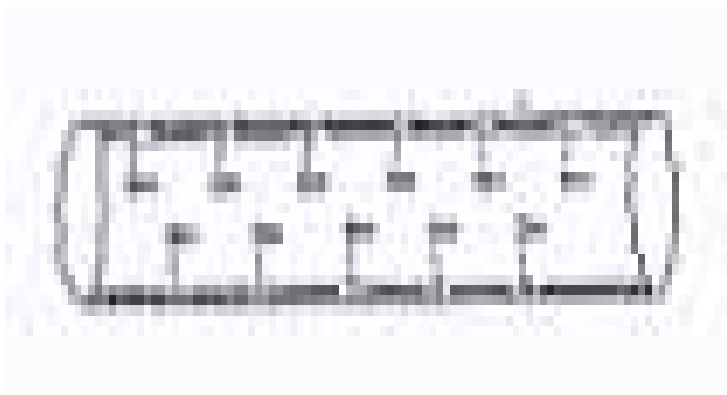
Gambar 6.19 Kolom hight speed

- **Fasa Diam Kolom**

Dilihat dari jenis fasa diam dan fasa geraknya, maka kolom HPLC dibedakan atas :

**Kolom Fasa Normal**

Kromatografi dengan kolom konvensional mempunyai fasa diam normal yang bersifat polar, misalnya silika gel. Sedangkan fasa geraknya bersifat non polar, sehingga analit yang akan dipisahkan adalah analit yang bersifat non polar.



Gambar 6.20 Kolom fasa normal

**Kolom Fasa Terbalik (Reversed Phase Column)**

Kolom fasa terbalik adalah kolom yang fasa diamnya bersifat non polar, sedangkan fasa geraknya bersifat polar, kebalikan dari fasa normal. Kromatografi fasa terbalik sebenarnya sudah lama dipikirkan oleh Boscott (1947), tetapi baru pada tahun 1948 melalui suatu kolom yang berisi bahan karet (non polar) dan dielusi dengan bahan pengembang campur yang polar yaitu campuran air-metanol-aseton.

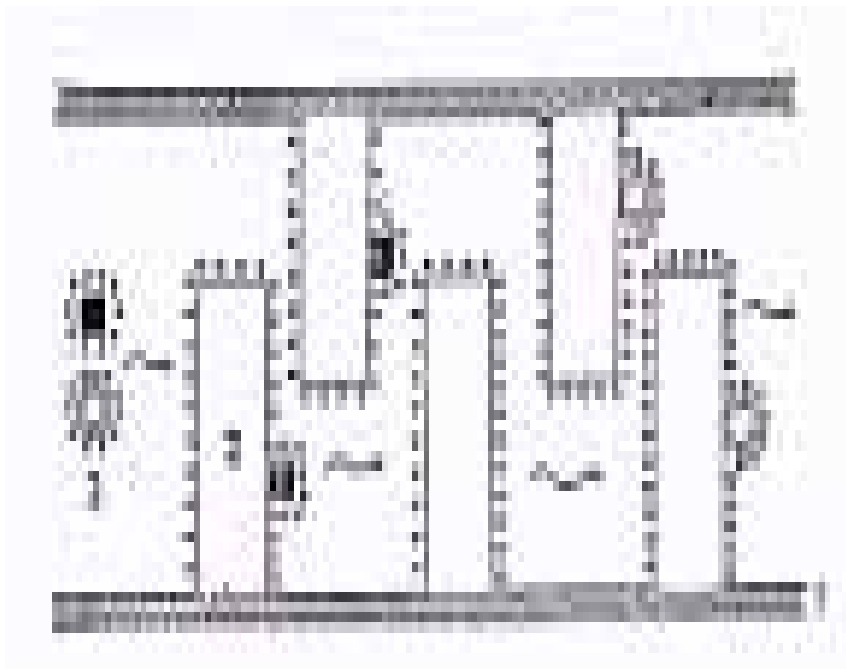
Untuk mendapatkan fasa yang non polar silika gel direaksikan dengan klorosilan  $\text{Cl-Si(R)}_n$ . Fasa diam yang non polar yang banyak dipakai adalah jenis C18, C8 dan C2. Reaksi terbentuknya fasa diam non polar (terbalik) adalah sebagai berikut:



Gambar 6.21 Reaksi preparasi kolom fasa terbalik

- **Sikat Molekuler**

Kolom kromatografi fasa terbalik dapat dimisalkan sebagai sikat molekuler dimana rantai-rantai hidrocarbon merupakan bulu-bulu dari sikat tersebut. Hanya saja yang merupakan prinsip dalam hal ini adalah proses adsorpsi yang merupakan dasar dari mekanisme pemisahannya. Gambaran mekanisme adsorpsi pada fasa terbalik adalah sebagai berikut:



Gambar 6.22 Mekanisme adsorpsi kolom fasa terbalik

Keterangan gambar:

1. Permukaan silika
2. Rantai C18
3. Molekul sampel

Ada pendapat lain yang mengatakan bahwa mekanisme pemisahan pada kolom fasa terbalik adalah partisi, Namun sebagian besar berpendapat bahwa proses pemisahan pada fasa kolom terbalik adalah adsorpsi.

Keuntungan kolom fasa terbalik:

- Senyawa polar polar akan lebih baik pemisahannya pada kolom fasa terbalik.
- Senyawa yang mudah terionkan (ionik) yang tidak terpisahkan pada fasa kolom normal akan dapat terpisahkan pada kolom fase terbalik



- Dengan kolom fase terbalik air dapat digunakan sebagai salah satu komponen pada pelarut pengembang campur.

- **Oven Column**

Kolom HPLC diletakkan didalam oven untuk menjaga suhu kolom supaya stabil (tetap sesuai dengan program). Hal ini adalah sangat penting untuk memperoleh stabilitas dan keterandalan dalam analisis dengan metoda HPLC. Oven Column yang banyak dipakai adalah dengan sirkulasi udara panas yang bertekanan. Oven column dapat memuat kolom HPLC sampai 4 kolom sekaligus dengan suhu kerja sampai 99 °C.

- **Oven Column**

Sistem elusi isokratik mempunyai kelemahan, yaitu:

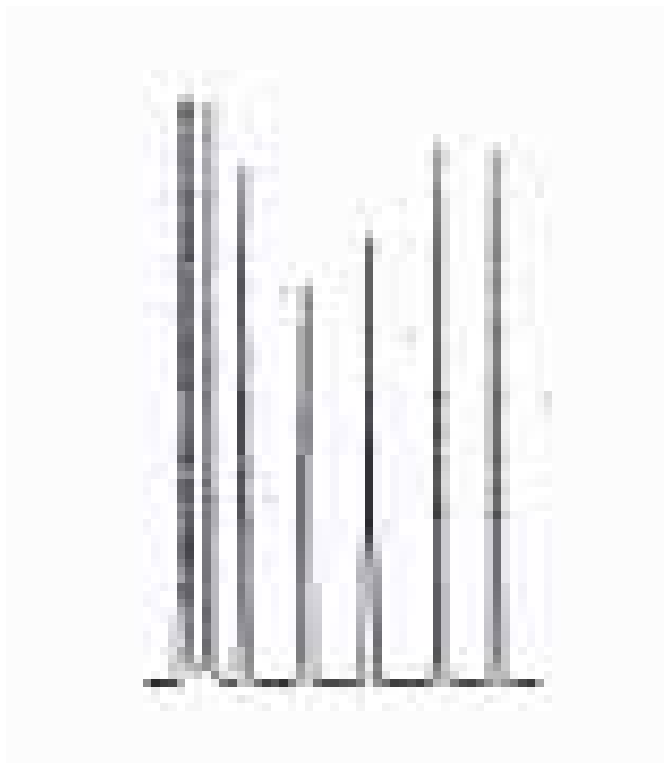
- Pada awal elusi menghasilkan resolusi yang kurang baik
- Pada elusi yang lebih lanjut menghasilkan penambahan lebar puncak dengan penurunan tinggi puncak
- Membutuhkan waktu analisis yang lama.



Gambar 6.23 Kromatogram yang dihasilkan oleh sistem elusi isokratik

Penggunaan sistem elusi gradien memberikan beberapa kelebihan dibandingkan dengan sistem elusi isokratik, yaitu:

- Memungkinkan untuk menghasilkan kromatogram yang ideal
- Menghasilkan resolusi yang optimum antar puncak
- Menghasilkan lebar puncak yang seragam untuk semua puncak
- Membutuhkan waktu analisis yang lebih pendek.



Gambar 6.24 Kromatogram yang dihasilkan oleh sistem elusi gradien

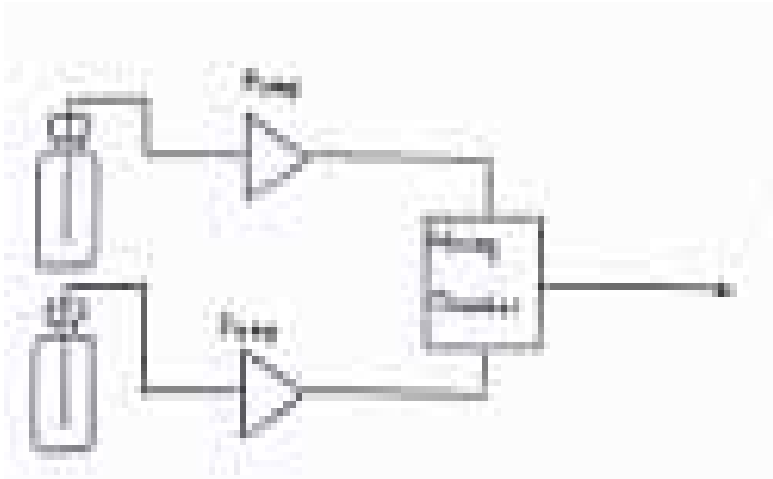
Ada dua macam sistem elusi gradien, yaitu:

1. Sistem elusi tekanan tinggi

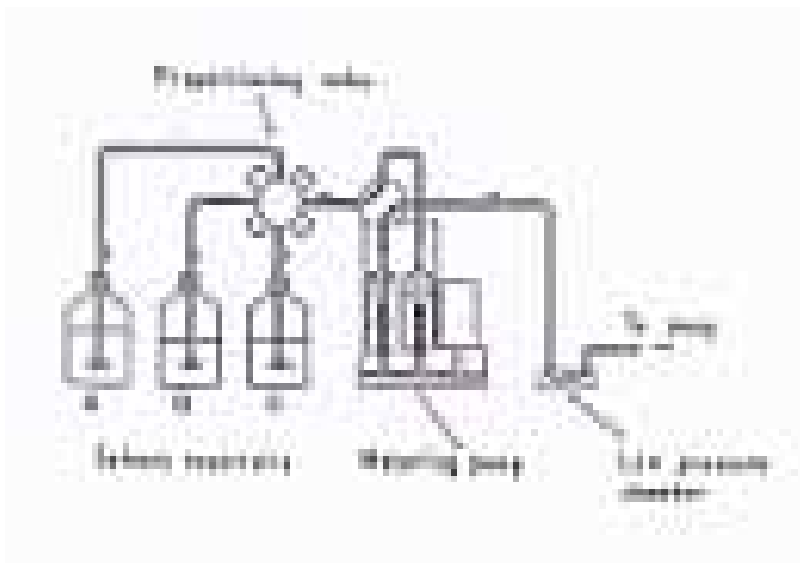
Dalam sistem ini pencampuran larutan pengembang dilakukan dengan memakai pompa-pompa bertekanan tinggi dari masing-masing botol, setelah itu langsung dielusikan ke dalam kolom.

2. Sistem elusi tekanan rendah

Dalam sistem ini pencampuran larutan pengembang dilakukan dengan memakai pompa-pompa bertekanan rendah dari masing-masing botol, kemudian setelah bercampur dielusikan dengan pompa bertekanan tinggi ke dalam kolom.



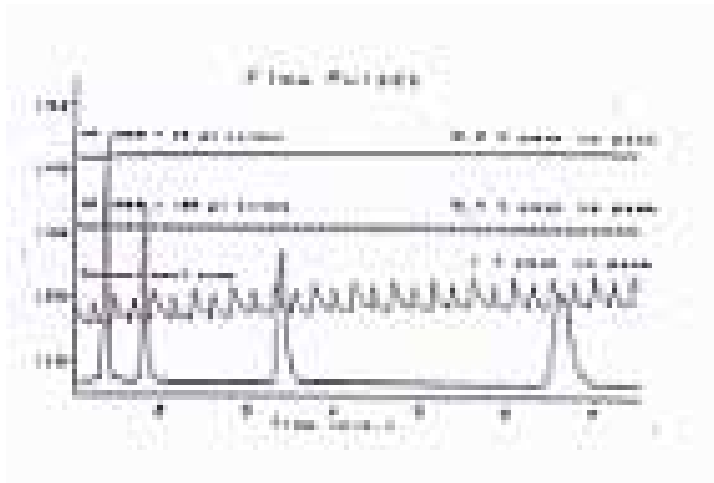
Gambar 6.25 Sistem elusi gradien tekanan tinggi



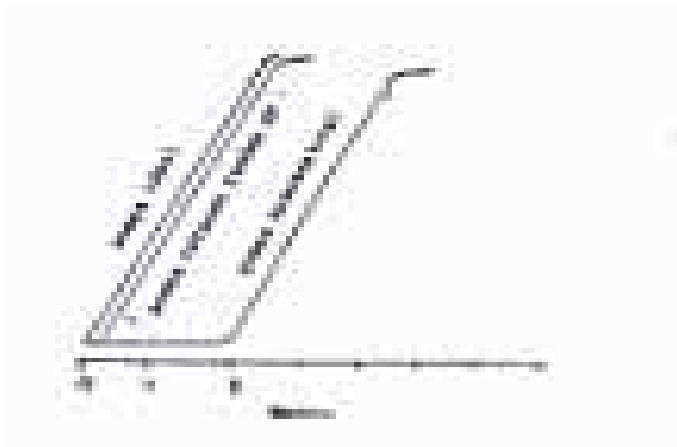
Gambar 6.26 Sistem elusi gradien tekanan rendah

Keuntungan pompa tekanan rendah dalam menuju kesalahan analisis metode HPLC adalah :

1. Terjadi penurunan volume pulsa, bukan menimbulkan penurunan frekuensi pulsa
2. Memberikan kecepatan alir fase mobil yang stabil
3. Menyebabkan sistem inlet aktif
4. Memberikan aliran gradien-geometrik yang terulang dan seketika.



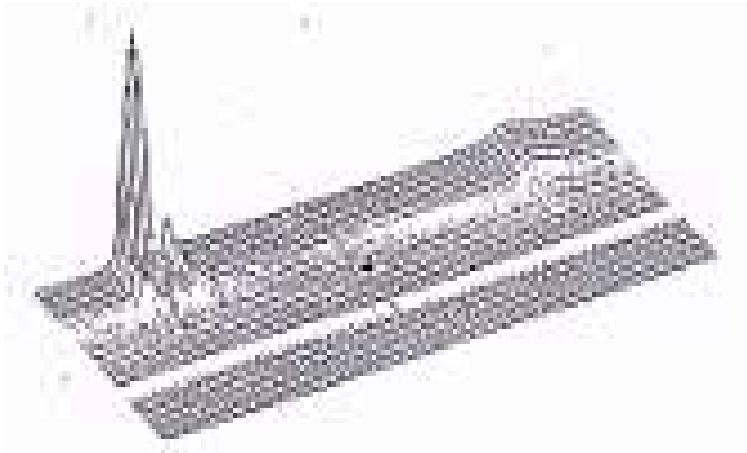
Gambar 6.27 Pengaruh penurunan stroke volume



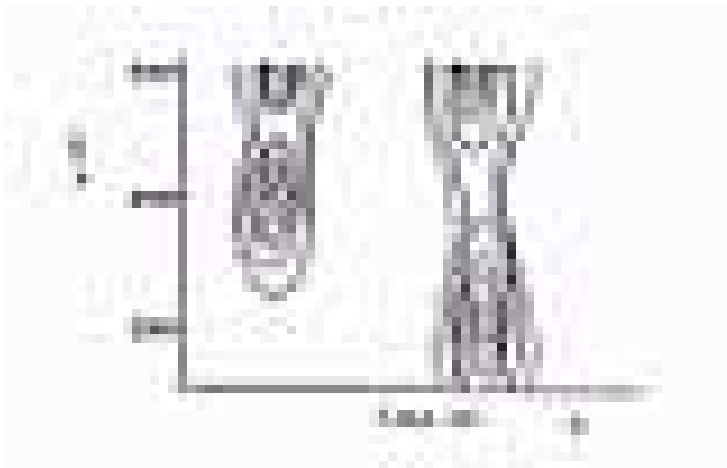
Gambar 6.28 Aliran gradien linier pompa tekanan rendah

Penampilan kromatogram dua dan tiga dimensi

Penampilan kromatogram tiga dimensi hanya mungkin dilakukan oleh HPLC yang memakai detektor Photodiode array. Keuntungan penampilan kromatogram tiga dimensi akan sangat membantu untuk menentukan kemurnian puncak kromatogram.



Gambar 6.29 Kromatogram tiga dimensi dari hasil pemisahan campuran Parasetamol, Profifenason dan Koffein



Gambar 6.30 Kromatogram tiga dimensi potongan melintang

## 6.4 Pelaksanaan Analisis Dengan HPLC

### 6.4.1 Pemilihan Pelarut Pengembang HPLC

Secara umum pelarut pengembang yang dipakai adalah metanol, acetonitril dan HTF (Tetrahidrofuran). Dalam memilih pelarut pengembang HPLC perlu diperhatikan : kekentalan (viskositas), daya mampat (kompresibilitas), indeks bias, UV *cut-of*, tekanan uap, titik bakar, nilai ambang batas, indeks kepolaran.

### 6.4.2 Pemilihan Kolom

Ada beberapa cara yang dapat digunakan yaitu :

- Dengan *trial and error* bila tersedia banyak pilihan.
- Menyamakan kolom yang digunakan untuk analit lain yang serupa.
- Mendapatkan informasi dari pustaka

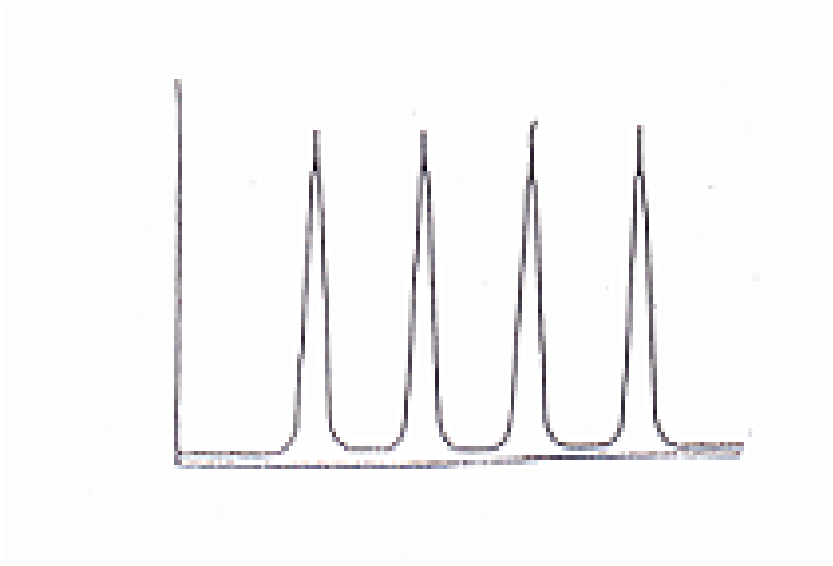
Selain itu diperlukan parameter kolom seperti : kecepatan, kapasitas, daya pisah, panjang kolom, tekanan kolom, parameter pendukung, struktur molekul analit, padatan pendukung dan lapisan film.

### 6.4.3 Penggunaan Kolom

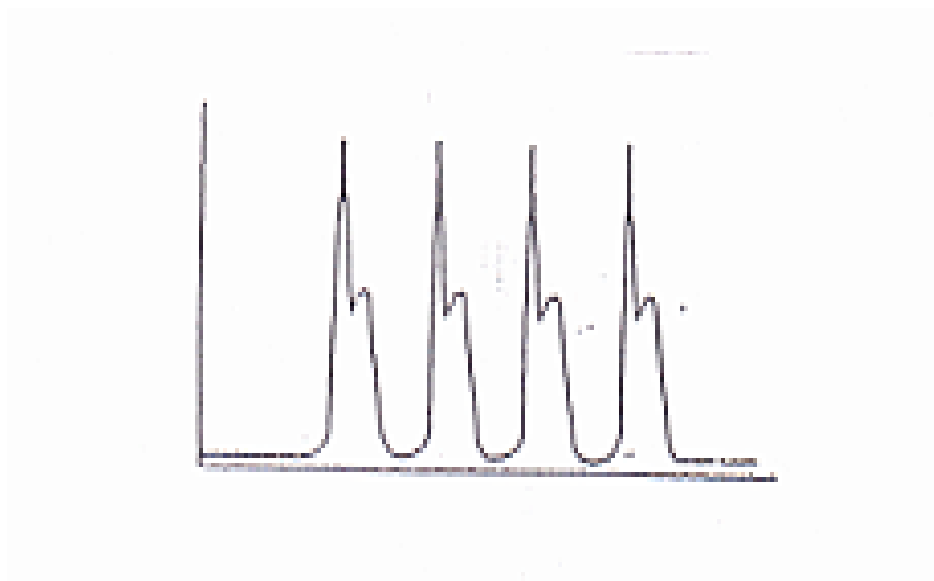
Sebelum digunakan sebaiknya kolom dialiri dengan pelarut pengembang yang kuat (metanol, eter, heksana), apabila sedang tidak digunakan kolom direndam dalam pelarut inert yang tidak mudah menguap (metanol, metanol-air, air suling).

### 6.4.4 Penyiapan Sampel

Sample diusahakan untuk dilarutkan dalam pelarut yang komposisinya sama dengan komposisi fase gerak yang dipakai.



Gambar 6.31 Kromatogram hasil pengukuran sample yang dilarutkan dalam komposisi yang sama antara pelarut dan fase gerak.



Gambar 6.32 Kromatogram hasil pengukuran sample yang dilarutkan dalam komposisi yang berbeda antara pelarut dan fase gerak.

## 6.5 Metode Analisis HPLC

HPLC dapat digunakan untuk analisis kualitatif dan kuantitatif terhadap sampel yang diamati.

### 6.5.1 Analisis Kualitatif

Mengacu pada :

- Waktuambat puncak kromatogram analit yang dianalisis
- Pemurnian zat yang dianalisis dan melanjutkan dengan teknis yang lain
- Perbandingan dengan *library* yang ada perangkat lunak komputernya

Kendala yang dihadapi :

- Pemakaian waktuambat
- Analisis kualitatif pasca kolom
- Analisis dengan detector Photodiode array
- Analisis dengan teknik terpadu.

### 6.5.2 Analisis Kuantitatif

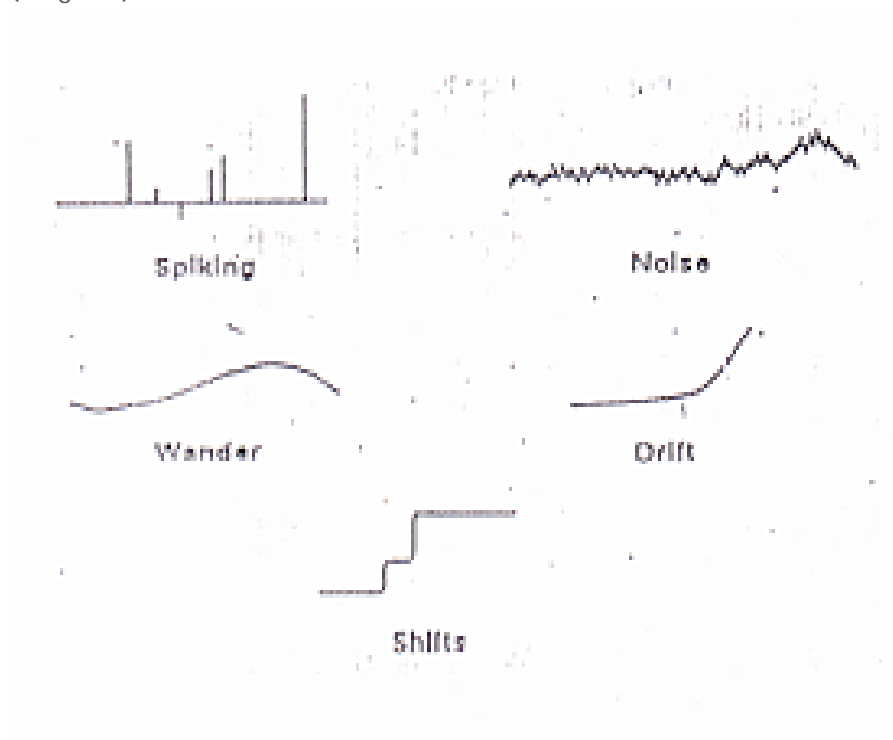
Dapat dilakukan secara sepihak, artinya tanpa mengacu pada zat standar acuan, atau dapat pula dilakukan perbandingan dengan zat standar acuan sebagai standar internal dan eksternal. Ada dua cara perhitungan kuantitas analit : dengan mengukur tinggi puncak dan menentukan area puncak kromatogram.

Mengukur dengan tinggi puncak kromatogram dapat dilakukan lebih sederhana dan cepat akan tetapi puncak-puncak kromatogram yang besar banyak informasi kadar yang tidak terdeteksi. Untuk area puncak kromatogram ada empat cara yaitu : normalisasi area, normalisasi area : normalisasi area dengan faktor respons detektor, standarisasi dengan standar eksternal dan penambahan standar internal.



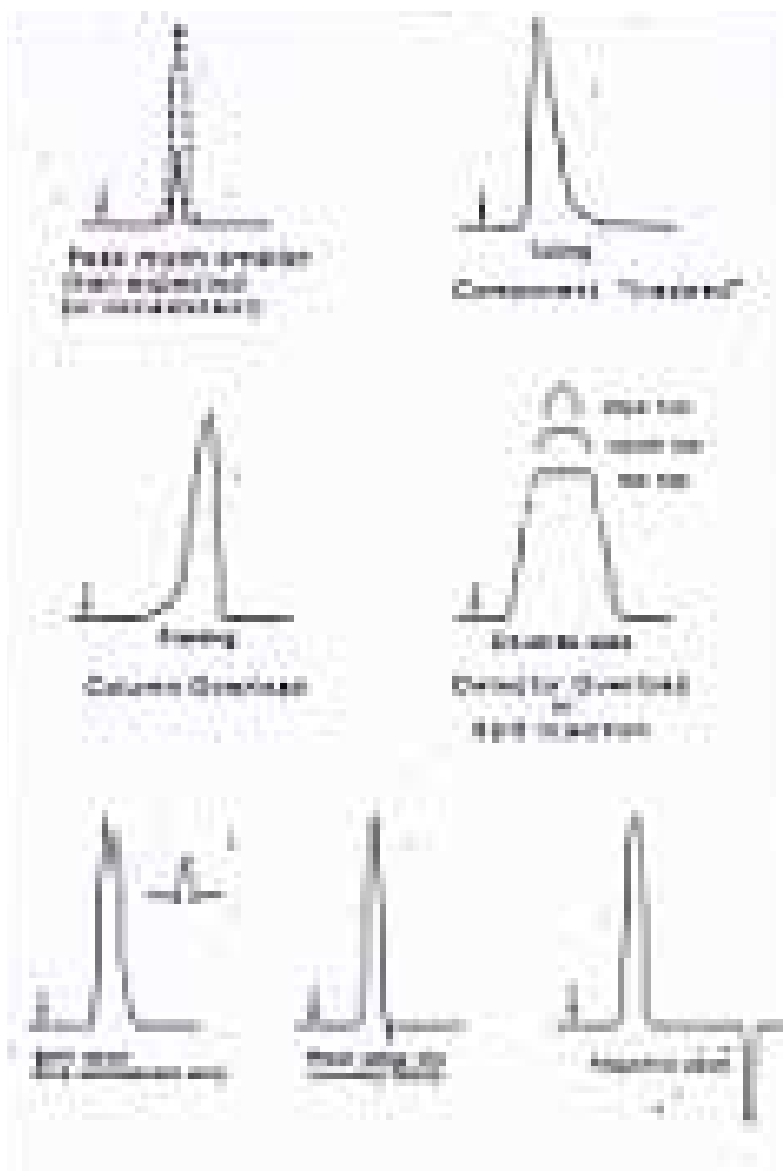
## 6.6 Gangguan Pada HPLC Dan Cara Penanganannya

Gangguan yang terjadi dibedakan menjadi dua yaitu : gangguan sistem garis dasar dan gangguan bentuk puncak. Gangguan sistem garis dasar (baseline) yang mungkin timbul antara lain : noise (derau), drift (melayang), spiking (berpaku), wander (menyimpang) dan shift (bergeser).

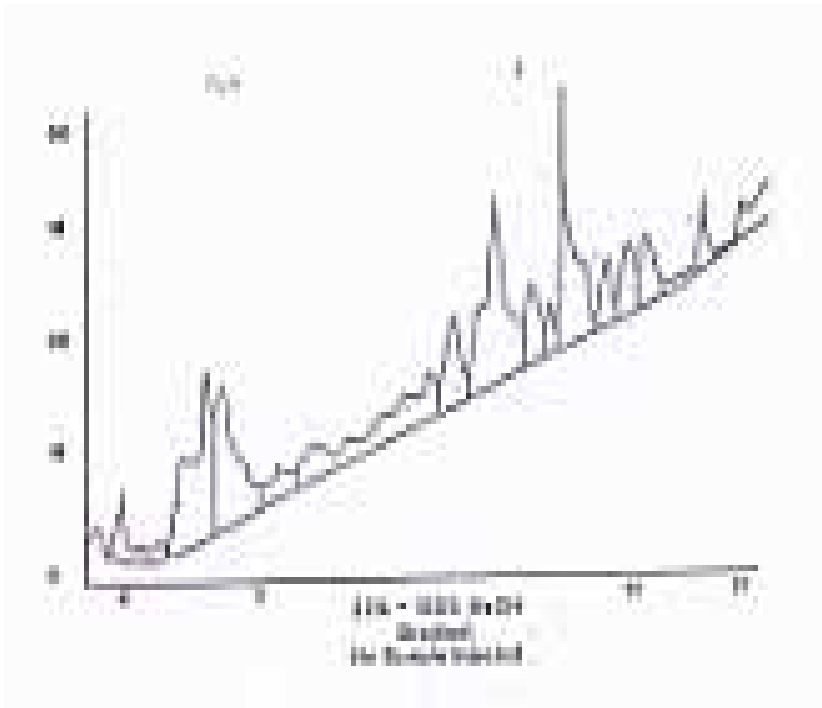


Gambar 6.33 Gangguan Sistem Garis Dasar

Sedangkan gangguan bentuk puncak (peak shape) yang mungkin timbul yaitu :Puncak lebih kecil dari yang diharapkan, Tailing (puncak), Fronting (puncak mengandung), Puncak berubah bentuk (cigar top, round top, flat top), Puncak membelah (split), Puncak negatif.



Gambar 6.34 Gangguan bentuk puncak



Gambar 6.35 Puncak-puncak hantu (ghost peaks)

## 6.7 Contoh Analisa

Menghitung kadar cafein dalam kratingdeng

$$\% \frac{b}{v} \text{ cafein dalam sampel} = \frac{\text{kons. sampel} \times \text{vol. total}}{\text{volume cuplikan}} \times 100\%$$

$$\text{kons. sampel} = \frac{\text{area sampel}}{\text{area standar}} \times \text{kons. standar}$$

- Area sampel dan area standar didapat dari hasil Running komputer, area cafein = 587,7 dan area kratingdeng = 639,6
- Membuat cafein standar : 100 ppm cafein dalam 10 ml aquabides, 100 ppm/10 ml = (100 mg/l)/10 ml = (100 mg/1000 ml)/10 ml = 1 mg, ditimbang 1 mg cafein standar dilarutkan dalam 100 ml aquabides, kons. cafein standar = 1 mg/100 ml = 10 mg/l = 10 ppm
- Sampel (kratingdeng) yang diambil 10 ml kemudian diencerkan dalam 100 ml aquabides, sehingga volume total = 100 ml

$$\begin{aligned}\text{kons. sampel} &= \frac{\text{area sampel}}{\text{area standar}} \times \text{kons. standar} \\ &= \frac{639,6 \text{ (mAs)}}{587,7 \text{ (mAs)}} \times 10 \text{ ppm} \\ &= 10,883 \text{ ppm}\end{aligned}$$

$$\% \frac{b}{v} \text{ cafein dalam sampel} = \frac{\text{kons. sampel} \times \text{vol. total}}{\text{volume cuplikan}} \times 100\%$$

$$\begin{aligned}\% \frac{b}{v} \text{ cafein dalam sampel} &= \frac{10,883 \frac{\text{mg}}{1000 \text{ ml}} \times 100 \text{ ml}}{10 \text{ ml} \times 1000 \frac{\mu\text{l}}{\text{ml}}} \times 100\% \\ &= \frac{1,0883 \text{ mg}}{10000 \mu\text{l}} \times 100 \% \\ &= 1,0883 \% \left( \frac{\text{mg}}{100 \mu\text{l}} \right)\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\text{Kadar cafein dalam kratingdeng} &= \frac{1,0883}{100} \left( \frac{\text{mg}}{0,0001 \text{ lt}} \right) \\ &= 108,83 \text{ ppm}\end{aligned}$$

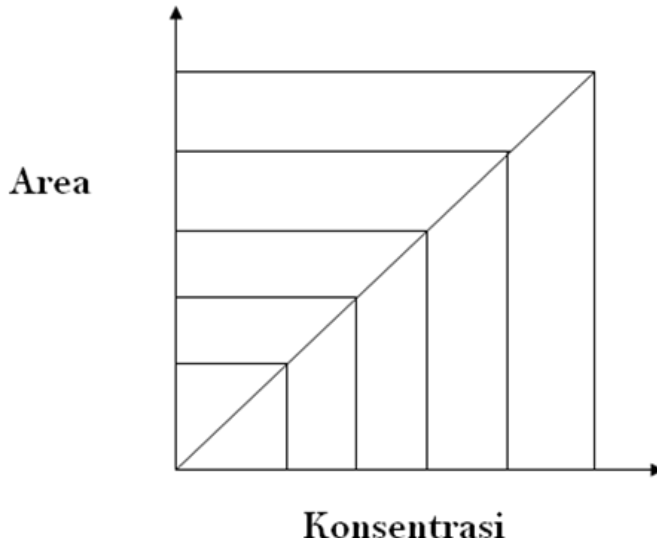
Atau dengan cara :

$$\begin{aligned}
 \% \frac{b}{v} \text{ cafein dalam sampel} &= \frac{10,883 \frac{\text{mg}}{1000 \text{ ml}} \times 100 \text{ ml}}{10 \text{ ml}} \times 100\% \\
 &= \frac{1,0883 \text{ mg} \times \frac{\text{gr}}{1000 \text{ mg}}}{10 \text{ ml}} \times 100 \% \\
 &= \frac{1,0883 \text{ mg} \times \frac{\text{gr}}{1000 \text{ mg}} \times 10}{10 \text{ ml} \times 10} \times 100 \% \\
 &= \frac{0,010883 \text{ gr}}{100 \text{ ml}} \times 100 \% \\
 &= 1,0883 \% \left( \frac{\text{gr}}{100 \text{ ml}} \right)
 \end{aligned}$$

$$\text{Kadar cafein dalam kratingdeng} = \frac{1,0883}{100} \left( \frac{1000 \text{ mg}}{0,1 \text{ lt}} \right) = 108,83 \text{ ppm}$$

Jika dilakukan injeksi 5 sampel, jika tidak memenuhi kedekatan hasil (r) maka dilakukan injeksi ulang pada sampel daerah yang tidak memenuhi r. r maksimum = 0,999 atau r minimum = 0,8 menunjukkan kualitas kolom

Regresi linier standar



Gambar 6.36 Gambar kurva kalibrasi

Dari regresi linier standar diperoleh persamaan garis linear dan  $r$ , Area sampel dimasukkan dalam persamaan linear yang diperoleh dari regresi linier standar, sehingga diperoleh konsentrasi sampel.

$$\% \frac{b}{v} \text{ cafein dalam sampel} = \frac{\text{kons. sampel} \times \text{vol. total}}{\text{volume cuplikan}} \times 100\%$$

## **6.8 Latihan Soal**

Berilah tanda silang pada huruf B jika pernyataan di bawah ini Benar dan huruf S jika pernyataan Salah

- 1). B - S Perkembangan HPLC berawal dari proses pemisahan yang berazaskan absorpsi dari partisi ke arah yang lebih luas yaitu proses pemisahan yang berazaskan afinitas, filtrasi gel dan ion yang berpasangan, akan tetapi proses pemisahannya tetap dilaksanakan didalam kolom disertai pemakaian pelarut pengembang dengan tekanan tinggi.
- 2). B - S Ruang lingkup Penggunaan HPLC sering tumpang tindih dengan penggunaan Kromatografi Gas. Secara umum, biaya yang digunakan untuk keperluan HPLC lebih kecil dari pada kromatografi gas, sehingga seolah-olah kromatografi gas akan lebih banyak dari pada HPLC.
- 3). B - S Parameter-parameter yang dapat digunakan untuk mengetahui kualitas suatu kromatogram, yaitu : waktu tambat, faktor kapasitas, jarak setara plat teori, resolusi dan faktor simetri.
- 4). B - S JSPT adalah panjang kolom kromatografi (mm) yang diperlukan sampai terjadinya satu kali kesetimbangan distribusi dinamis molekul analit dalam fase gerak saja.
- 5). B - S Dalam sistem ini pencampuran larutan pengembang dilakukan dengan memakai pompa-pompa bertekanan rendah dari masing-masing botol, kemudian setelah bercampur dielusikan dengan pompa bertekanan tinggi ke dalam kolom.
- 6). B - S Oven Column yang banyak dipakai adalah dengan sirkulasi udara panas yang bertekanan, Oven column dapat memuat kolom HPLC sampai 4 kolom sekaligus dengan suhu kerja sampai 100 °C.

- 7). B - S      Injeksi sampel untuk dianalisis dengan metoda HPLC merupakan tahap yang penting, karena meskipun kolom telah memadai, hasil kromatogram yang ditampilkan tidak akan memadai kalau injeksi sampel tidak dilakukan dengan tepat, keadaan ini akan menjadi suatu keharusan apabila yang dituju analisis kuantitatif dengan HPLC
- 8). B - S      Untuk mendapatkan fasa yang non polar silika gel direaksikan dengan klorosilan  $\text{Cl-Si(R)}_n$ , fasa diam yang polar yang banyak dipakai adalah jenis C18, C8 dan C2.
- 9). B - S      Pada umumnya efisiensi kolom HPLC meningkat dengan semakin kecilnya ukuran partikel yang ada didalam kolom, kolom fasa terbalik (RP) yang menggunakan silika mempunyai 50000 pelat/meter bila dikemas dengan menggunakan partikel yang berukuran 5  $\mu\text{m}$ .
- 10). B - S     Kesetimbangan analit didalam fasa gerak dan fasa diam merupakan suatu kesetimbangan yang dinamis, artinya fraksi waktu analit berada dalam fasa gerak setara terhadap fraksi jumlah analit yang berada di dalam fasa diam.

Lingkarilah a, b, c, d pada jawaban yang saudara anggap paling benar.

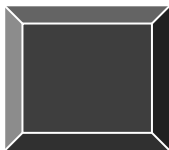
- 1). Kromatografi dengan kolom konvensional mempunyai fasa diam normal yang bersifat polar, misalnya silika gel. Sedangkan fasa geraknya bersifat non polar, sehingga analit yang akan dipisahkan adalah analit yang bersifat non polar: a. non polar, b. polar, c. bi-polar, d. mono-polar.
- 2). Untuk mendapatkan harga  $H_{\min}$  dan  $\mu_{\text{opt}}$ , maka ada beberapa hal yang perlu diperhatikan selama pelaksanaan HPLC, yaitu: a. Suhu kolom diatur supaya berubah, b. Efek difusi diusahakan sekecil mungkin, c. Laju aliran fasa diam harus konstan, d. faktor lain yang mengganggu keseimbangan desorpsi.
- 3). Injeksi sampel untuk dianalisis dengan metoda HPLC merupakan tahap yang penting, karena meskipun kolom telah memadai, hasil kromatogram yang ditampilkan tidak akan memadai kalau injeksi



sampel tidak dilakukan dengan tepat, oleh sebab itu perlu diketahui berbagai sistem injektor HPLC yang umum dipakai, ada tiga macam sistem injektor pada HPLC yaitu: a. Injektor dengan memakai multi-fragma, injektor dengan pipa dosis, sistem injeksi otomatis, b. Injektor dengan memakai diafragma, injektor dengan pipa dosis, sistem injeksi non-otomatis, c. Injektor dengan memakai diafragma, injektor dengan pipa dosis, sistem injeksi otomatis d. Injektor dengan memakai diafragma, injektor dengan pipa dosis, sistem injeksi non-otomatis.

- 4). Keuntungan kolom fasa terbalik adalah: a. Dengan kolom fasa terbalik acetonitril dapat digunakan sebagai salah satu komponen pada pelarut pengembang campur; b. Senyawa non-polar akan lebih baik pemisahannya pada kolom fasa terbalik, c. Senyawa yang mudah terionkan (ionik) yang tidak terpisahkan pada fasa kolom tidak normal akan dapat terpisahkan pada kolom fase terbalik, d. Dengan kolom fase terbalik air dapat digunakan sebagai salah satu komponen pada pelarut pengembang campur.
- 5). Kalau analisa dengan HPLC dapat dilaksanakan dengan baik, maka dapat dikatakan derajatnya sama dengan GLC (Kromatografi Gas Cair) yang memakai kolom kapiler, HPLC memiliki beberapa keuntungan seperti: a. Dapat dilakukan pada suhu kamar, b. Bahan dan pelarut pengembang dapat digunakan berkali-kali, c. Detector HPLC tidak dapat divariasi dan sedikit jenisnya, d. Waktu analisis pada umumnya lama.





---

## DAFTAR PUSTAKA

- Ahuja, S. Trace and Ultratrace Analysis by HPLC, John Wiley & Sons Inc., New York, 1996.
- Adamovics, J. A. Regulatory Consideration for Chromatographer, In : Adamovics, J. A. (ed) Chromatographic analysis of Pharmaceuticals, Marcel Dekker 1990, pp. 3-21.
- Brink, O.G., and Flink, R.J., 1979, "Algemene Instrumentekennis", edisi terjemahan Indonesia oleh Sacri, S., 1984, "Dasar-Dasar Ilmu Instrumentasi", pp.183-223, Binacipta IKAPI.
- Bulcks, A. R., Dolg, M.V., Jeal, S.C., Land, G.S., McDowall, R.D., Journal of Pharmaceutical Biomedical Analysis 1990, 8: 629-637.
- Burrow, J.L. & Watson, K.V., Journal of Pharmaceutical Biomedical Analysis 1990, 12: 523-531.
- Carr, G.P., Wahllch, J.C., Journal of Pharmaceutical Biomedical Analysis 1990, 8: 612-618.
- CATS, Camag TLC soft ware version 3.15, 1993; and 3.16, 1994, 3.17 (1995), Basel, Swiss.
- ChromStar, Chromatography data and control system, Bruker Analytik GMBH, 1994.

- Cheng H and R.R. Gadde, Absorbance Ratio Plot HPLC, Some Software Problems and Remedies, J. Chrom., 23, 1985, 227-230.
- Dranen, A. and L. Huber, Application of UV-Vis Spectral Libraries in HPLC, Hewlett-Packard, Amsterdam, 1987.
- Ewing, G.W., 1975, "Instrumental Methods of Chemical Analysis", 4<sup>th</sup> ed., pp.148-162, McGraw-Hill Kogakusha, Ltd.
- Fessenden, R and Fessenden J., 1990, "Organic Chemistry", third edition, edisi terjemahan Indonesia oleh Hadiyana., 1994, "Kimia Organik", jilid I ed 3., pp.310-323, Erlangga, Jakarta.
- Muhammad Mulja, dan Kosasih Setia darma, Raslin Rasyid, "Analisis Perbandingan Testosteron dan Estradiol dengan metoda Densitometri di dalam plasma dan urine, Disertasi, ITB, 1990.
- Mulja, M. dan Suharman, 1995, "Analisis Instrumental", ed.1, Airlangga University Press, Surabaya.
- Operator's Manual Ver 3.74, BUCK SCIENTIFIC 210VGP Atomic Absorption Spectrophotometer.
- Yuwono M., Validierte Fluoridbestimmung in verschiedenen Matrices mittels Ionensensitiver Elektroden (ISE) and Gas Chromatographie (GC), Dissertation Wurzburg Germany, 1998.

## TENTANG PENULIS



**Ni Ketut Sari**, kini menjadi dosen tetap (Lektor Kepala) di Jurusan Teknik Kimia Kemudian menyelesaikan Program Sarjana (S1) dengan gelar Sarjana Teknik (Insinyur) Kimia di Universitas Pembangunan Nasional "Veteran" Jawa Timur pada tahun 1990. Kemudian menyelesaikan Program Pascasarjana (S2) Program Studi Teknik Kimia dengan gelar Magister Teknik (MT) di Institut Teknologi Sepuluh Nopember (ITS) Surabaya pada tahun 2001.

Kemudian menyelesaikan Program Doktor (S3) Program Studi Teknik Kimia dengan gelar Doktor Teknik Kimia (Dr) di Institut Teknologi Sepuluh Nopember (ITS) Surabaya pada tahun 2007.

Sebagai Pegawai Negeri Sipil (PNS) Departemen Pertahanan Republik Indonesia sejak tahun 1992 hingga sekarang. Pernah menjabat sebagai Kasie Laboratorium Instrumentasi Teknik Kimia pada tahun 2001 sampai tahun 2009.

Buku yang pernah ditulis adalah "*Simulasi Sistem Biner Etanol-Air, Aseton-n-Butanol, Aseton-Etanol, Etanol-n-Butanol Dengan Distilasi Batch Sederhana*", Penerbit Mitra Alam Sejati, ISBN:979-3455-87-X, Surabaya, Tahun 2006. "*Simulasi Pemisahan Multi Komponen Yng Berpotensi Membentuk Campuran Azeotrop Heterogen (Butanol-Air) Dengan Berbagai Harga Refluk Ratio*", Penerbit Mitra Alam Sejati, ISBN:979-3455-68-X, Surabaya, Tahun 2006. "*Simulasi Sistem Ternern Aseton-n-Butanol-Etanol Dengan Distilasi Batch Sederhana*", Penerbit Mitra Alam Sejati, ISBN:979-3455-88-8, Surabaya, Tahun 2007. "*Penentuan Peta Kurva Residu Sistem Ternern Aseton-n-Butanol-Etanol Dengan Distilasi Batch Sederhana*", Penerbit Mitra Alam Sejati, ISBN:979-3455-89-6, Surabaya, Tahun 2007. "*Simulasi Pengaruh Tekanan Terhadap Kinerja Kolom Distilasi Pada Pemisahan Campuran Aseton-Etanol-Air-n-Butanol*", Penerbit ASRI press, ISBN:978-979-1483-30-8, Sidoarjo, Jawa Timur, Tahun 2009.

Selain buku-buku tersebut diatas, penulis pernah mendapatkan dana penelitian Hibah Bersaing tahun 2009 dan tahun 2010 dari Direktorat Penelitian Dan Pengabdian Kepada Masyarakat (DP2M) Direktorat Jenderal Pendidikan Tinggi Departemen Pendidikan Nasional. Selain karya tulis ilmiah yang berupa hasil penelitian, penulis juga menulis makalah ilmiah yang disajikan dalam forum ilmiah secara Nasional dan Internasional, Jurnal ilmiah maupun dalam Jurnal Terakreditasi.

## DAFTAR PUSTAKA

- Ahuja, S. Trace and Ultratrace Analysis by HPLC, John Wiley & Sons Inc., New York, 1996.
- Adamovics, J. A. Regulatory Consideration for Chromatographer, In : Adamovics, J. A. (ed) Chromatographic analysis of Pharmaceuticals, Marcel Dekker 1990, pp. 3-21.
- Brink, O.G., and Flink, R.J., 1979, "Algemene Instrumentekennis", edisi terjemahan Indonesia oleh Sacri, S., 1984, "Dasar-Dasar Ilmu Instrumentasi", pp.183-223, Binacipta IKAPI.
- Bulcks, A. R., Dolg, M.V., Jeal, S.C., Land, G.S., McDowall, R.D., Journal of Pharmaceutical Biomedical Analysis 1990, 8: 629-637.
- Burrow, J.L. & Watson, K.V., Journal of Pharmaceutical Biomedical Analysis 1990, 12: 523-531.
- Carr, G.P., Wahllch, J.C., Journal of Pharmaceutical Biomedical Analysis 1990, 8: 612-618.
- CATS, Camag TLC soft ware version 3.15, 1993; and 3.16, 1994, 3.17 (1995), Basel, Swiss.
- ChromStar, Chromatography data and control system, Bruker Analytik GMBH, 1994.
- Cheng H and R.R. Gadde, Absorbance Ratio Plot HPLC, Some Soft ware Problems and Remedies, J. Chrom., 23, 1985, 227-230.
- Dranen, A. and L. Huber, Application of UV-Vis Spectral Libraries in HPLC, Hewlett-Packard, Amsterdam, 1987.
- Ewing, G.W., 1975, "Instrumental Methodes of Chemical Analysis", 4<sup>th</sup> ed., pp.148-162, McGraw-Hill Kogakhusya, Ltd.

- Fessenden, R and Fesenden J., 1990, "Organic Chemistry", thirth edition, edisi terjemahan Indonesia oleh Hadiyana., 1994, "Kimia Organik", jilid I ed 3., pp.310-323,Erlangga, Jakarta.
- Muhammad Mulja, dan Kosasih Setia darma, Raslin Rasyid, "Analisis Perbandingan Testosteron dan Estradianol dengan metoda Densitometri di dalam plasma dan urine, Disertasi, ITB, 1990.
- Mulja, M. dan Suharman, 1995, "Analisis Instrumental", ed.1, Airlangga University Press, Surabaya.
- Operator's Manual Ver 3.74, BUCK SCIENTIFIC 210VGP Atomic Absorption Spectrophotometer.
- Yuwono M., Validiarta Fluorldbestimmung in verschledenen Matrizes mittlets Ionensensitiver Elektroden (ISE) and Gas Chromatographie (GC), Dissertation Wurzburg Germany, 1998.